

Positive Spitzenentladung als Hygrometer geringer Trägheit.

VON NILS ELVIR ANDERSSON und CARL HELLMUTH HERTZ.

Mit 5 Textabbildungen.

(Eingegangen am 9. Februar 1955.)

1. Einleitung

Die Abgabe von Feuchtigkeit von einzelnen Pflanzblättern an die umgebende Luft (Transpiration) und der hiermit verbundene Mechanismus in der Pflanze ist bisher nur unvollständig bekannt, da ein geeignetes Hygrometer für solche Messungen fehlte. Die meisten der heute bekannten Hygrometer für ähnliche Messungen verwenden entweder das Psychrometerprinzip, wobei die Temperaturen durch Thermistoren [1] oder Thermoelemente [2] gemessen werden oder benutzen die Abhängigkeit der Leitfähigkeit eines hygroskopischen Oberflächenwiderstandes von der Luftfeuchtigkeit [3]. Alle diese Methoden sind jedoch für die oben angegebenen Transpirationsmessungen entweder zu träge (die Einstellzeit des Instrumentes soll weniger als 10 Sekunden betragen) oder benötigen zu große Luftmengen. Auf Wunsch der Pflanzenphysiologen an der hiesigen Universität wurde deshalb versucht, ein neues Hygrometer zu schaffen, welches den gestellten Forderungen entspricht. Es liegt nahe, hierfür die optischen oder elektrischen Eigenschaften der Luft auszunützen, welches in dem vorliegenden Instrument durch Verwendung einer speziellen, bisher noch unvollkommen bekannten Koronaentladung an einer positiven Spitze über einer Ebene erreicht worden ist.

2. Die kombinierte Dauer- und Leuchtfadenkoronaentladung.

Wenn man die Spannung zwischen einer Spitze und einer ihr gegenüberliegenden ebenen Elektrode in Luft bei normalem Druck und Temperatur langsam erhöht, tritt oberhalb der sog. Einsatzspannung eine Spitzenentladung (Dauerkorona) an der Spitze auf und ein Strom fließt durch den Gasraum zwischen der Spitze und der ebenen Elektrode. Im Folgenden sollen die Vorgänge an der Spitze in der Nähe der Einsatzspannung der Dauerkorona für den Fall der positiven Spitze betrachtet werden.

Werden in der Nähe der Spitze durch radioaktive Strahlung Ionen in der Luft erzeugt, so treten schon weit unterhalb der Einsatzspannung Elektronenlawinen oder Lawinengruppen im starken Feld der Spitze auf, welche als Stromstöße registriert werden können [4]. Erhöht man die Spitzenspannung langsam, so treten kurz unterhalb der Einsatzspannung neben den immer häufiger werdenden Elektronenlawinen (intermittierende Korona) plötzlich wesentlich stärkere Stromstöße auf, welche jedesmal von einer schwachen Leuchterscheinung, die in Form eines dünnen Fadens von der Spitze aus mehrere Millimeter in den Gasraum hervorschießt, begleitet werden (5). Diese Leuchtfadenentladungen sind Kanalentladungen, die sich nach dem von RAETHER [6] in der Wilsonkammer untersuchten Prozeß ausbilden, in welchem die Photoioni-

sation von Gasatomen in der Nähe der vorwärtslaufenden Kanalspitze eine wesentliche Rolle spielt. Aus diesem Grunde kann die Anwesenheit geringer Mengen anderer Gase in der Luft die Ausbildung der Leuchtfadenentladungen sehr erleichtern. Dies wurde besonders auch für Wasserdampf gefunden [7] [13], was durch die starke Photoabsorption [8] des Wasserdampfes erklärt wurde [7]. Die Leuchtfadenentladung ist von verschiedener Seite untersucht worden, insbesondere konnte die Ausbreitungsgeschwindigkeit derselben bestimmt werden [4]. Eine Übersicht über den Mechanismus der positiven Spitzenentladung haben kürzlich GAENGER [10] und LOEB [11] gegeben.

Wird nun die Spitzenspannung weiterhin erhöht, so nimmt die Anzahl der pro Sekunde gebildeten Leuchtfäden wieder ab, während die Elektronenlawinengruppen an der Spitze mehr und mehr eine kontinuierliche Folge bilden, welche oberhalb der Einsatzspannung in die positive Dauerkorona übergeht. AMIN [4] beobachtete nach Einsatz der Dauerkorona keine Leuchtfäden mehr, da die positive Raumladung der Dauerkorona die Ausbildung derselben bei der von ihm verwandten Form der Spitze verhinderte. Nur durch Zusatz von Frigen [12] und anderen Fremdgasen [13] konnten solche auch oberhalb der Einsatzspannung gefunden werden.

In dem hier beschriebenen Koronahygrometer ist es durch geeignete Ausformung der Spitze gelungen, eine Spitzenentladung oberhalb der Einsatzspannung für die Dauerkorona in Luft zu erhalten, die neben der gewöhnlichen Dauerkorona (Elektronenlawinen) auch noch Leuchtfadenentladungen zeigt. Diese Art der Spitzenentladung kann nur in einem Spannungsbereich von wenigen hundert Volt oberhalb der Einsatzspannung der Dauerkorona beobachtet werden. Zur Initiierung der Leuchtfadenentladungen wird hierbei nicht wie in [12] [13] ein radioaktives Präparat verwendet, sondern die Spitze in einer etwa 0,1 mm dünnen Schicht überziehende Dauerkorona liefert selbst die notwendigen Photonen und statistischen Ungleichmäßigkeiten der positiven Raumladung vor der Spitze, die zur Entstehung eines Leuchtfadens nötig sind. Wenn diese Erklärung zutrifft ist also zu erwarten, daß die Länge des Zeitintervalles zwischen zwei aufeinander folgenden Leuchtfäden eine rein statistische Schwankung aufweist, wobei allerdings zu beachten ist, daß dies erst eintreten kann, wenn die positive Raumladung des vorhergehenden Leuchtfadens aus dem Entladungsraum abgewandert ist. Eine solche statistische Verteilung konnte auch wirklich nachgewiesen werden und wird zusammen mit anderen Untersuchungen über die hier verwendete Art der Spitzenentladung an anderer Stelle veröffentlicht [14].

Die hier beschriebene Spitzenentladung kann leicht im Dunkeln mit dem Mikroskop beobachtet werden. Die kräftig leuchtende Dauerkorona überzieht die Spitze in einer etwa 0,1 mm dicken Schicht, aus welcher die schwächer leuchtenden etwa 0,1 mm dicken und 3–4 mm langen Leuchtfadenentladungen genau längs der Achse der Spitze in den Entladungsraum hervorschießen.

Da nun die Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung eines Leuchtfadens mit der Feuchtigkeit der umgebenden Luft wächst [7] [13], steigt die Anzahl der an der Spitze gebildeten Leuchtfadenentladungen pro Zeiteinheit stark mit der Feuchtigkeit der die Spitze umgebenden Luft. Als Beispiel sei genannt, daß in dem hier beschriebenen Apparat bei einer rel. Luftfeuchtigkeit von 30% und Zimmertemperatur sich bis zu 50 Leuchtfäden pro Sekunde ausbilden, während bei

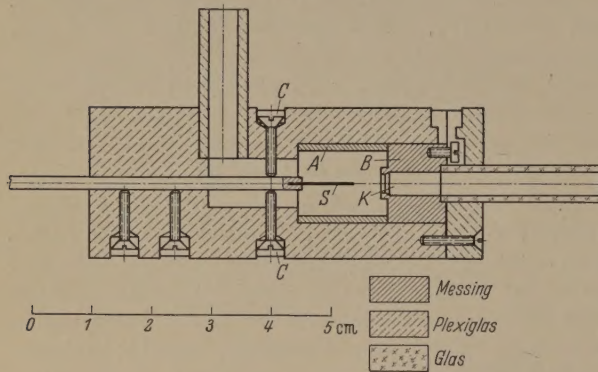


Abb. 1. Meßkammer des Hygrometers.
S positive Spitze, A und B Gegenelektrode.

100% rel. Feuchtigkeit diese Zahl etwa 10 000 beträgt. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich in der leichteren Photoionisation der feuchten Luft auf Grund der größeren Photoabsorption der Wassermoleküle zu suchen [7] [8]. Diese Eigenschaft gibt uns aber umgekehrt die Möglichkeit, aus der Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten Leuchtfäden auf die Feuchtigkeit der die Spitze umgebenden Luft zu schließen. Der geringen Größe der Entladungsstrecke und der momentanen Änderung der Leuchtfadenentladung bei Änderung der Luftfeuchtigkeit wegen ist diese Form der Spitzenentladung für ein Hygrometer für den oben angegebenen Zweck besonders geeignet. Im Folgenden soll nun die praktische Ausführung der Entladungsstrecke und die Methode zur Bestimmung der Anzahl der Leuchtfäden pro Sekunde beschrieben werden.

3. Aufbau des Hygrometers.

Die Abb. 1 zeigt einen Querschnitt der feuchtigkeitsempfindlichen Koronameßkammer, deren Geometrie ungefähr der einer Spitze über einer ebenen Elektrode entspricht. Die rotationssymmetrischen Elektroden sind in ein Gehäuse aus Plexiglas eingebaut, wobei die Spitze aus einem 0,3 mm Platindraht besteht, welcher am Ende zu einer konischen Spitze mit einem Spitzenwinkel von etwa 90° ausgebildet war. Diese Spitze kann mit Hilfe ihrer Halterung und den vier Schrauben C genau in der Achse des Messingzylinders A zentriert und auch in ihrer Längsrichtung verschoben werden. Der Messingzylinder A ist mit der Elektrode B elektrisch verbunden, in welche ein Ka-

nal mit dem Durchmesser von 3 mm gebohrt ist. Der Abstand der Spitze S vom oberen Ende des Kanals ist etwa 4 mm, was ungefähr der Länge der Leuchtfäden entspricht. Die Gegenelektrode bestehend aus den Teilen A und B ist über einen Widerstand mit der Erde verbunden.

Wenn man nun die Spitze über einen Widerstand von ca. 50 M Ω mit dem positiven Pol einer stabilisierten Spannungsquelle von etwa 2700 Volt verbindet, bildet sich die oben beschriebene Form der kombinierten Dauer- und Leuchtfadenkorona an der Spitze S aus. Die Leuchtfadenentladungen haben hierbei eine Richtung, welche ziemlich genau mit der Verlängerung des Platindrahtes S zusammenfällt, kleine Abweichungen von dieser Richtung sind wohl auf die störende Wirkung von Resten der positiven Raumladung des vorhergehenden Kanals zurückzuführen.

Die Wahl der hier beschriebenen Geometrie ist aus folgenden Gründen getroffen worden. Bei anfänglichen Versuchen hat es sich gezeigt, daß die Teile der negativen Gegenelektrode, die von den Leuchtfadenentladungen berührt wurden, sich mit der Zeit oxydieren oder ändern, wodurch durch statische Aufladung sich die Feldverteilung im Entladungsraum und somit auch die Eichung des Instrumentes veränderte. Dies erfolgte auch dann, wenn die Gegenelektrode aus Platin hergestellt wurde. In der gegenwärtigen Elektrodenform laufen die Leuchtfadenentladungen jedoch in den Kanal K der Elektrode B hinein, wo sie sich auf Grund der geringen Feldstärke totlaufen. Sie treffen auf diese Weise nicht direkt die Metalloberfläche der Gegenelektrode, was eine Veränderung derselben vermeidet. Weiterhin kann durch den Kanal K die zu untersuchende Luft direkt in den Entladungsraum geblasen werden, wodurch das schädliche Volumen sehr klein gehalten werden kann. Dies ist, wie weiter unten gezeigt wird, für die Einstellgeschwindigkeit des Instrumentes von großer Bedeutung.

Für die Beibehaltung der ursprünglichen Eichung des Instrumentes ist es daher wichtig, daß keine Leuchtfadenentladungen die Gegenelektrode berühren. Dies kann durch genaue Zentrierung der Spitze S erreicht werden und wird am einfachsten dadurch kontrolliert, daß man die durch die Leuchtfadenentladungen im Widerstand R_1 (Abb. 2) erzeugten Spannungsimpulse mit einem Kathodenstrahloszillograph betrachtet. Wenn die Leuchtfadenentladungen die Gegenelektrode berühren, variiert die Höhe der Impulse beträchtlich, enden sie dagegen alle im Kanal K, so ist die Größe der Impulse fast konstant.

Auf die gleiche Weise kann der für die jeweilige Spitze beste Spitzenabstand zur Gegenelektrode ermittelt werden. Wird dieser nämlich vergrößert, so verringert sich die Länge und die Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten Leuchtfäden; bei zu kleinem Abstand werden die Leuchtfäden dagegen seitlich abgelenkt und treffen die Gegenelektrode. Der Spitzenabstand sollte also möglichst klein gemacht werden, jedoch nicht so klein, daß die Leuchtfäden die Gegenelektrode berühren.

Wie schon oben erwähnt wurde, ist die hier verwandte Art der Spitzenentladung sehr von der Feldverteilung an der Spitze und daher von deren Form abhängig. Geringe Änderungen dieser Form ändern die Spitzenentladung und damit die Eichung des Instru-

entes. Da die Spitze positiv ist, wird sie praktisch von Elektronen getroffen, da die negativen Ionen im hohen Feld der Spitze in Elektronen und neutrale Atome aufspalten [15]. Da weiterhin der Spitzenstrom nur $0,5\text{--}5\text{ }\mu\text{A}$ beträgt, ist eine Deformierung der Spitze auf Grund der Spitzenentladung nicht zu erwarten und wurde auch nach einem Dauerbetrieb von Tagen nicht gefunden.

Wie oben gezeigt wurde, ändert sich die Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten Leuchtfadenentladungen stark mit der Feuchtigkeit des die Meßkammer durchfließenden Luftstromes. Trotzdem ändert sich der Spitzenstrom nicht sehr stark, da dieser zum großen Teile von dem Strom der feuchtigkeitsunempfindlichen Dauerkorona bestimmt wird. Die Gesamtspitzenstromstärke liegt im anwendbaren Bereich des Hygrometers je nach Spitzenspannung zwischen $5\text{--}5\text{ }\mu\text{A}$, eine Änderung der rel. Luftfeuchtigkeit von $0\text{--}100\%$ erhöht diesen Strom bei konstanter Spitzenspannung um höchstens 30% .

Es ist daher wünschenswert, elektrisch die Anzahl der Ladung der pro Zeiteinheit gebildeten Leuchtfadenentladungen zu messen, da sich diese wesentlich mehr mit der Feuchtigkeit ändern. Eine hierfür geeignete Anordnung zeigt Abb. 2. Die über den Widerstand R_1 durch die Leuchtfadenentladungen entstehenden Spannungsimpulse werden erst in einer Verstärkerstufe etwa 10-fach verstärkt und danach einem Kathodenverstärker aus Anpassungsgründen zugeführt. Dieser austretenden Spannungspulse laden den Kondensator C über eine Gleichrichterstufe auf. Da sich der Kondensator C gleichzeitig dauernd über den Widerstand R_2 und das Instrument entlädt, ist die über den Kondensator C auftretende Spannungsdifferenz im wesentlichen proportional der elektrischen Ladung der pro Zeiteinheit gebildeten Leuchtfadenentladungen und damit ein Maß für die Feuchtigkeit der die Meßkammer durchströmende Luft. Diese Spannung kann entweder mit einem Galvanometer direkt gemessen oder auch mit Hilfe eines schreibenden Meßinstrumentes (Philips Millivoltmeter) registriert werden, wodurch nach Eichung des Instrumentes mit bekannten Luftfeuchtigkeiten also eine direkte Messung der Luftfeuchtigkeit möglich wird.

Es sollte an dieser Stelle vielleicht noch erwähnt werden, daß bei geringerer Luftfeuchtigkeit nicht nur die Anzahl der Spannungspulse über R_1 pro Zeiteinheit sinkt, sondern daß ihre Höhe gleichzeitig wächst. Es könnte sich daher als vorteilhafter erweisen, wirklich die Anzahl und nicht die Ladung der pro Zeiteinheit gebildeten Leuchtfadenentladungen zu messen. Dies hat sich jedoch als nicht nötig erwiesen.

Da die Spannungspulse einander zeitlich unregelmäßig folgen, nimmt die Spannung über C keinen konstanten Wert an sondern pendelt um einen Mittelwert. Diese Variationen können durch geeignete Wahl der Widerstände R_2 , R_3 und des Instrumentwiderstandes ausgeglichen werden, wodurch sich die Zeitkonstante des RC -Kreises ändert. Hierbei muß darauf geachtet werden, daß nicht die Einstellgeschwindigkeit des Hygrometers durch eine zu hohe Wahl dieser Zeitkonstante beeinträchtigt wird. Es kann jedoch leicht erreicht werden, daß der Ausschlag des Anzeigeinstrumentes fast vollständig ruhig ist, ohne daß die Einstellgeschwindigkeit des Hygrometers wesentlich leidet.

4. Eichung des Hygrometers.

Vor der eigentlichen Messung wurde das Hygrometer unter Verwendung von Luftproben mit bekannter und konstanter Luftfeuchtigkeit geeicht. Hierzu wurde ein Luftstrom mit relativer Feuchtigkeit von 30% aus der Druckluftleitung des Institutes erst durch ein 1 m langes waagerechtes Rohr mit einem Durchmesser von 2 cm geleitet, welches zur Hälfte mit einer geeignet verdünnten Schwefelsäure oder gesättigten Salzlösung gefüllt war. Es konnte mit Hilfe eines Tau-

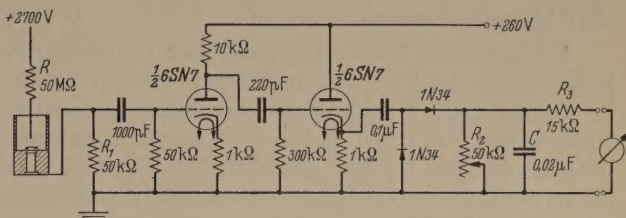


Abb. 2. Elektrischer Kreis zur Bestimmung der pro Zeiteinheit gebildeten Leuchtfadenentladungen.

punkthygrometers nachgewiesen werden, daß die Luft nach Austritt aus einem solchen Rohre bei den für das Hygrometer verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten von $5\text{--}20\text{ cm}^3/\text{sek}$ die relative Feuchtigkeit angenommen hat, die sich normalerweise über diesen Lösungen einstellt [16]. Danach wurde die Luft durch die Meßkammer des Hygrometers geleitet. Durch Anwendung mehrerer solcher Rohre, welche Luftfeuchtigkeiten von 50 , 75 und 100% ergaben, konnte das Hygrometer geeicht werden.

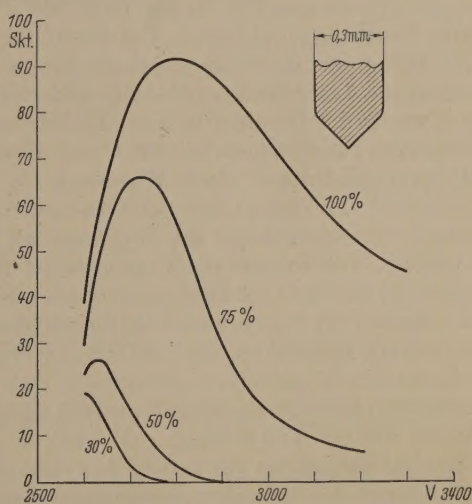


Abb. 3. Instrumentenausschlag bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten als Funktion der Spitzenspannung. Rechts oben die Form der Spitze.

Durch Dauerversuche wurde festgestellt, daß die Eichung des Instrumentes bei konstanter Spitzenspannung innerhalb von 8 Stunden höchstens $1\text{--}2\%$ Feuchtigkeitsprozente bei Zimmertemperatur von dem ursprünglichen Wert abweicht. Bei einem Dauerversuche von 350 Stunden betrugen die größten Schwankungen weniger als $\pm 5\%$ relative Feuchtigkeit.

Da die Skala des Instrumentes sehr von der Form der Spitze abhängig ist, ist es wichtig das Anheften von Staubteilchen an der Spitze zu vermeiden, da sich in diesem Falle die Eichung des Instrumentes plötzlich ändert. Die Erfahrung hat gezeigt, daß dies nur sehr selten vorkommt, wenn die Spitze aus Platindraht gefertigt ist.

Die Skala des Instrumentes kann durch Änderung der Spitzenspannung geändert und auf diese Weise linear gemacht oder auch nach Wunsch ein gewisser Bereich auf Kosten der anderen auseinandergezogen werden. Die Abb. 3 zeigt den Ausschlag des Anzeigementers als Funktion der Spitzenspannung bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten. Der Verlauf dieser Kurven ist hierbei sehr von der Form der Spitze und in gewisser Weise auch von der Geometrie der Gegenelektrode und dem Spitzenabstand abhängig. Der Einfluß des Widerstandes R ist gering, solange er nur größer als $5\text{ M}\Omega$ gewählt wird.

Aus der Abb. 3 ist ersichtlich, daß Luftfeuchtigkeiten unter 30% bei Zimmertemperatur nicht mehr zu messen sind. Durch Verwendung einer geeigneten Spitzenform kann der Meßbereich des Instrumentes noch bis zu etwa 20% rel. Feuchtigkeit erweitert werden, was für die beabsichtigten Messungen jedoch nicht nötig war. Eine eingehende Untersuchung der Abhängigkeit der Kurven in Abb. 3 von der Spitzenform findet sich bei [14].

5. Eigenschaften des Hygrometers.

a) Temperaturabhängigkeit.

Der Erklärung des im Hygrometers angewendeten Koronamechanismus nach ist zu erwarten, daß das Instrument die absolute Luftfeuchtigkeit mißt. Dies beruht darauf, daß die Wahrscheinlichkeit für die Auslösung von Photoelektronen im Gase, welches ja die Bildung der Leuchtfäden erst möglich macht, von der Dichte der Wassermoleküle in der Luft, also von der absoluten Feuchtigkeit abhängt. Um diese Überlegung zu kontrollieren und damit die gegebene Erklärung für die Bildung der Leuchtfadenentladung weiterhin zu bestätigen, wurde die Temperatur eines Luftstromes mit 75% relativer Feuchtigkeit bei 20° C vor Eintritt in das Hygrometer mittels einer Wärmespirale bis zu 37° C erwärmt. Es konnte dabei nur eine geringe Verminderung des Ausschlages des Hygrometers festgestellt werden, welche sich auch quantitativ dadurch erklären ließ, daß sich die Dichte der Luft und somit auch die Anzahl der Wassermoleküle pro cm^3 durch die vorgenommene Erwärmung der Luft etwas vermindert. Diese Änderung ist jedoch so geringfügig, daß sie bei Pflanzentranspirationmessungen vernachlässigt werden kann, da die Erwärmung der Luft in diesem Falle im allgemeinen nur gering ist. Aus dem gleichen Grunde können die normalen Änderungen des Atmosphärendruckes vernachlässigt werden, da erst größere Druckänderungen die Skala des Hygrometers beeinflussen [14].

b) Einstellzeit des Hygrometers.

Zur Untersuchung der Reaktionszeit des Hygrometers wurde Luft mit einer relativen Feuchtigkeit von z. B. 30% (Zimmertemperatur) durch die Koronakammer geschickt und die Spannung des Kondensators C mit einem schreibenden Instrument kontinuierlich registriert. Daraufhin wurde das Hygrometer plötzlich auf einen Luftstrom von 75% rel. Feuchtigkeit umgeschaltet. Bei einer solchen Änderung schreibt das Instrument eine Kurve, deren Zeitabhängigkeit sich angenähert durch die Formel $\Delta A = \Delta A_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T}}\right)$

darstellen läßt, wobei ΔA die Änderung des Ausschlages des Instrumentes, t die Zeit und T die Zeitkonstante des Hygrometers ist. Für $\Delta A < \frac{1}{2} \Delta A_0$ reagiert das Instrument jedoch noch etwas schneller als es durch diese Formel angegeben wird. So zeigte das Hygrometer z. B. bei einer plötzlichen Änderung der Feuchtigkeit des Luftstromes von 30 auf 75% nach 0,3 Sekunden eine Feuchtigkeit von 50%, nach 3 Sekunden 70% und nach 10 Sekunden 75% an. Hieraus ergibt sich eine Zeitkonstante von etwa 1,3 Sekunden.

Dieser exponentielle Charakter der Kurve ist nicht auf die Trägheit der Spitzenentladung oder den elektrischen Teil des Hygrometers (Abb. 2) zurückzuführen, sondern muß vielmehr in der Aufnahme bzw. Abgabe von Feuchtigkeit von den Wänden der Zuleitungsröhren und der Meßkammer bei Änderung der Feuchtigkeit des Luftstromes gesucht werden. Es hat sich deshalb gezeigt, daß die Zuleitung zum Hygrometer so kurz und die Koronakammer so klein wie möglich gemacht werden muß, um die Einstellzeit des Instrumentes auf ein Minimum herabzudrücken. Die oben angegebenen Werte sind mit einem Zuleitungsrohr aus Glas von 15 cm Länge und 2 mm Durchmesser gemessen worden. Wie zu erwarten hat es sich weiterhin gezeigt, daß auch das Material des Zuleitungsrohres ausschlaggebend ist, so ist z. B. ein Glasrohr wesentlich günstiger als ein Gummischlauch. Um den Luftstrom so direkt wie möglich in die Entladungsstrecke zu führen und somit die Wandfläche und das schädliche Volumen der Meßkammer so klein wie möglich zu halten, wird der Luftstrom vorteilhaft durch den Kanal K (Abb. 1) hindurch in die Entladung geblasen. Auf diese Weise wird auch verhindert, daß sich der Luftstrom mischen kann bevor er den Entladungsraum unter der Spitze erreicht, was möglich ist, wenn er die Meßkammer in umgekehrter Richtung durchlaufen würde.

c) Luftverbrauch des Hygrometers.

Zum Betrieb des Hygrometers werden etwa 5 bis 20 cm^3 Luft pro Sekunde benötigt. Um eine genaue Messung zu gewährleisten ist es nötig, daß der Luftstrom die Koronakammer mit konstanter Geschwindigkeit durchläuft, da in der Entladung nämlich dauernd kleine Mengen Ozon und Stickoxyde gebildet werden, die die photoelektrischen Eigenschaften der Luft verändern und dadurch eine Ausbildung der Leuchtfadenentladungen erleichtern [13]. Durch den Luftstrom werden nun diese Gase dauernd aus der Meßkammer herausgeblasen; variiert die Geschwindigkeit desselben aber stark, so ändert sich auch die Konzentration besagter Gase im Entladungsraum und damit die Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten Leuchtfäden. Dies erklärt, daß der Ausschlag des Instrumentes bei einem Luftstrom von 2–10 cm^3/sek mit wachsender Luftgeschwindigkeit fällt, oberhalb dieser Grenze spielt eine Änderung der Luftgeschwindigkeit nur noch eine unwesentliche Rolle. Strömungsgeschwindigkeiten von wesentlich mehr als 20 cm^3/sek wirken jedoch störend auf die Spitzenentladung ein. Um die Strömungsgeschwindigkeit durch die Meßkammer usw. konstant zu halten ist es notwendig, daß sich der Druck der Druckluftleitung nicht ändert. Eine einfache Methode zur Druckregulation, die für diese Zwecke gut geeignet ist, findet sich bei [17].

d) Andere Fremdgase.

Wegen der starken Abhängigkeit der Ausbildung Leuchtfadenentladungen von der Photoionisation der Luft ist zu erwarten, daß auch geringe Mengen anderer Fremdgase in Luft mit dem Koronahygrometer quantitativ gemessen werden können. Typische Beispiele sind CO_2 und Rauchgase. Wenn z. B. der CO_2 -Gehalt der Luft (0,03 %) in einem Luftstrom auf 75 % rel. Luftfeuchtigkeit ganz entfernt wird, sinkt

welches auf Grund seiner kleinen Einstellzeit und geringen Luftverbrauches speziell den Forderungen der Transpirationsmessungen in der Pflanzenphysiologie gerecht wird. Die zu untersuchende Luft strömt dabei kontinuierlich durch den Entladungsraum zwischen der positiven Spitze und einer negativen Elektrode. Durch geeignete Ausführung der Spitzenform erhält man eine kombinierte Dauerkorona und Leuchtfadenentladung, wobei sich die Letztere als stark feuchtig-

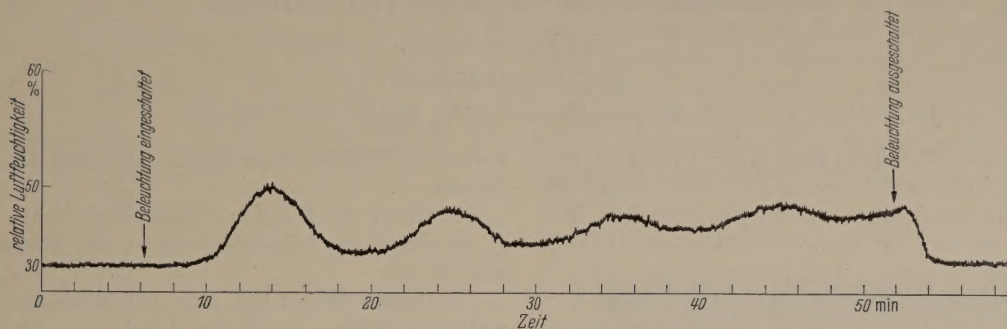


Abb. 4. Transpiration eines Blattes der Thunbergia alata, welches eine gewisse Zeit (zwischen den Pfeilen) beleuchtet wurde. Blattgröße 9 cm².

Ausschlag des Hygrometers um etwa ein Drittel. Das Hygrometer kann daher nach entsprechender Eichung auch zur Messung des CO_2 -Gehaltes der Luft verwendet werden, wenn man gleichzeitig die Luftfeuchtigkeit konstant hält. Das gleiche gilt für eine Anzahl anderer Gase.

6. Anwendung des Hygrometers.

Das oben beschriebene Hygrometer ist bereits für Transpirationsmessungen in der Pflanzenphysiologie in Anwendung gekommen [18], von denen hier zwei Beispiele gezeigt werden sollen (Abb. 4 und 5). Hierzu wurde eine kleine rechteckige Plexigasküvette über das zu untersuchende Blatt einer Pflanze gestülpt und nach unten mit Knetwachs abgedichtet. Durch seitliche Öffnungen der Küvette wurde ein Luftstrom konstanter Feuchtigkeit so durch die Küvette geleitet, daß das Blatt gut umspülte und dann durch ein kurzes Glasrohr in die Koronakammer des Hygrometers einströmte.

Die Abb. 4 zeigt die Änderungen der Luftfeuchtigkeit des Luftstromes nach Verlassen der Küvette, die mit einem schreibenden Instrument registriert werden, wenn das Blatt eine gewisse Zeit (zwischen den Pfeilen) intensiv beleuchtet wird. Die deutlichen Schwankungen der Luftfeuchtigkeit beruhen auf der Transpiration des Blattes und sind gut reproduzierbar. Die Abb. 5 gibt den typischen Verlauf der Luftfeuchtigkeit und damit der Wasserabgabe eines Blattes wieder, welches nach kurzer Beleuchtung plötzlich von der Pflanze direkt unterhalb des Blattes abgeschnitten wurde. Beide Beispiele zeigen, daß es eines sehr schnell reagierenden Hygrometers bedarf, um die Vorgänge richtig zu erfassen. Es ist bei solchen Versuchen natürlich nötig zu kontrollieren, ob der durch die CO_2 -Assimilation des Blattes geänderte CO_2 -Gehalt der Luft die Messungen nicht beeinflusst. Kontrollmessungen zeigten, daß dies nicht der Fall war [18].

7. Zusammenfassung.

Unter Verwendung einer speziellen Art von Spitzenentladung wurde ein neues Hygrometer konstruiert,

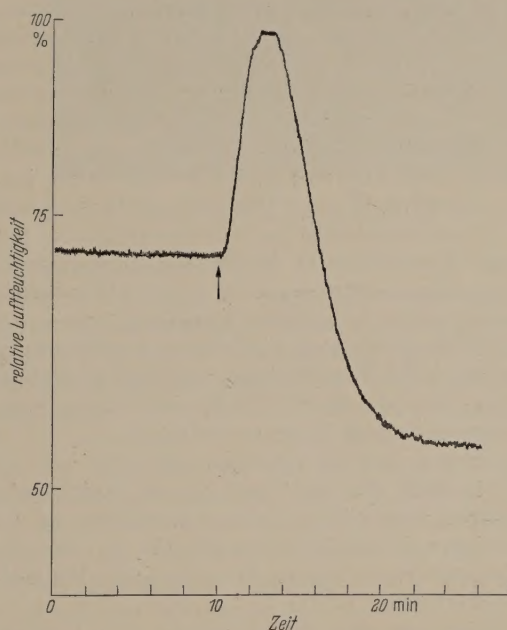


Abb. 5. Verlauf der Transpiration eines beleuchteten Tomatenblattes, welches plötzlich (beim Pfeil) von seiner Pflanze abgeschnitten wurde.

keitsempfindlich erweist und deshalb mit Hilfe eines elektrischen Kreises zur direkten Registrierung der Luftfeuchtigkeit verwendet werden kann. Die praktische Ausführung und Eigenschaften des Hygrometers werden besprochen und Beispiele für seine Anwendung gezeigt.

Herrn Professor S. von FRIESEN sei an dieser Stelle für sein stetes förderndes Interesse gedankt. Einer von uns (N. E. A.) ist Statens Tekniska Forskningsradet für ein Stipendium zu Dank verpflichtet.

Literatur. [1] PENMAN, H. L. und I. LONG: J. Sci. Instr. 26, 77 (1949). — [2] GLOVER, J.: Ann. Bot. N. S. 5, 25 (1941). — [3] BRASTAD, W. A. und L. BORCHARDT: Rev. Sci. Instr. 24, 1143, (1953) — [4] AMIN, M. R.: J. Appl. Phys. 25, 210 und 358 (1954). — [5] KIP, A. F.: Phys. Rev. 55, 382 (1939). — [6] RAETHER, H.: Erg. ex. Naturwiss. 22, 73 (1949). — [7] BANDEL, H. W.: Phys. Rev. 84, 92 (1951). — [8] ASTOIN, N., A. JOHANNIN-GILLES und B. VODAR: C. R. 237, 558 (1953). —

- [9] ENGLISH, W. N.: Phys. Rev. **74**, 170 (1948). — [10] GAENGER, B.: Der elektrische Durchschlag von Gasen (1953). — [11] LOEB, L. B.: J. Appl. Phys. **19**, 882 (1948). — [12] MOHR, E. I. und G. L. WESSLER: Phys. Rev. **72**, 294 (1947). — [13] FITZSIMMONS, K. E.: Phys. Rev. **61**, 175 (1942). — [14] ANDERSSON, N. E.: erscheint demnächst. — [15] LOEB, L. B.: Phys. Rev. **48**, 684 (1935). — [16] Handbuch der Experimentalphysik Band VIII.
- [17] NOVICK, A. und L. SZILARD: Science **112**, 715 (1950). — [18] ANDERSSON, N. E., C. H. HERTZ und H. RUFELT: Physiol. Plant. **7**, 753 (1954).

NILS ELVIR ANDERSSON,
CARL HELLMUTH HERTZ, Lund/Schweden,
Fysiska Institutionen, Sölvegatan 14.

Der Stromanstieg in Gastrioden und -tetroden.

Von ERNST KNOOP.

Mit 9 Textabbildungen.

(Eingegangen am 9. März 1955).

In den letzten 20 Jahren wird in der Schwach- und Starkstromtechnik in steigendem Maße von Schaltungen mit Thyatron-Röhren Gebrauch gemacht. Wir finden diese Röhren im Zusammenhang mit Photozellen in Überwachungs- und Alarmanlagen und in Kontrollvorrichtungen für selbständiges Zählen, Sortieren usw. von industriellen Erzeugnissen. In Zeitgeberschaltungen bei industriellen Fertigungsprozessen, bei Schweißmaschinen und Röntgenapparaten, in chemischen und photographischen Laboratorien sind Thyatrons unentbehrlich geworden. Sie bieten für die leistungslose Regulierung sowohl von Glühlampen als auch von gasgefüllten Leuchtstoffröhren gegenüber Regeltransformatoren besondere Vorteile. Auch für die Regelung von Gleichstrommotoren, insbesondere für die stufenlose Drehzahlregulierung und für die Konstanthaltung der Geschwindigkeit, hat das Thyatron erheblich an Bedeutung zugenommen.

In der modernen Fernsprechtechnik [1] findet sie als Schaltelement besonderes Interesse, und man hofft, mit Röhren der verschiedensten Ausführungen die elektromechanischen Bauteile mit Erfolg ersetzen zu können und darüber hinaus der Fernsprechsaltungstechnik neue Wege zu weisen.

Insbesondere sind sie als Impulserzeuger z. B. in der Radartechnik für die Tastung von Magnetrons und Klystrons wegen ihrer hohen Impulsleistung ein unentbehrliches Hilfsmittel geworden. In der gesamten Impulstechnik finden diese Röhren eine vielseitige Verwendung.

Schließlich hat man immer wieder den Versuch unternommen, diese gasgefüllte Röhre, weil sie wegen ihres äußerst geringen Innenwiderstandes eine ideale Leistungsröhre darstellt, als Verstärkerröhre zu verwenden. Der Weg zu diesem Ziele führte bisher von den Wandverstärkerröhren [2] zu dem Plasmatron [3].

Die vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten dieser Elektronenröhren, die hier nur angedeutet seien, beruhen auf der Überlegenheit dieser Röhren gegenüber den bisher verwendeten mechanischen Schalt- und Registrierorganen, die eine relativ hohe Trägheit, geringe Empfindlichkeit, Kontaktabnutzung, Funkenbildung usw. besitzen. Die Gastrioden und -tetroden arbeiten demgegenüber nahezu trägheitslos, benötigen eine geringe Steuerleistung, haben zum Teil eine gute Empfindlichkeit und eine lange Lebensdauer.

Die Leistungsfähigkeit dieser Röhren wird im wesentlichen bedingt

- a) durch die Schnelligkeit des Stromanstiegs,
- b) durch die Zündverzögerung, das ist die Zeit zwischen dem Anlegen des Zündimpulses am Gitter

und dem Beginn der selbständigen Entladung in der Röhre,

- c) durch die Zündempfindlichkeit und
- d) durch die Wiedererlangung der Steuerfähigkeit des Gitters.

In dieser Arbeit soll nun untersucht werden, von welchen Größen die Schnelligkeit des Stromanstiegs abhängt und welchen Einfluß der Aufbau der Elektroden dabei ausübt. Die Zündverzögerung, die Zündempfindlichkeit und die Wiedererlangung der Steuerfähigkeit sollen in einer späteren Arbeit behandelt werden.

Den Grundstein für das Verständnis der Entladungsmechanismen in diesen gittergesteuerten Gasentladungsröhren mit geheizter Kathode legten die Untersuchungen von LANGMUIR u. Mitarbeitern, [5] bis [11], ab 1923, nachdem LANGMUIR 1914 bereits [4] die Methode zur Steuerung eines Bogens mit Hilfe eines Gitters angegeben hatte. In Deutschland wurden diese Untersuchungen ab 1932 in den Forschungslaboratorien der Siemens-Werke und der AEG vorangetrieben. In zahlreichen Arbeiten, [12] bis [25], wurden von STEENBECK, GLASER, KIRSCHSTEIN und Mitarbeitern die physikalischen Grundlagen der Zündkennlinie und der Einfluß des Gitterwiderstandes, der Kathodentemperatur und der Kontaktspannungen auf diese klargestellt.

Diese Untersuchungen geben aber keine Auskunft über die Anstiegsgeschwindigkeit des Stromes in der Röhre und ihre Abhängigkeit von den äußeren Betriebsbedingungen der Röhre, von der Geometrie des Entladungsraumes und von der Art und vom Druck des Füllgases. Für derartige Untersuchungen reichte das zeitliche Auflösungsvermögen der verwendeten Oszillographen nicht aus. Erst durch Arbeiten von KROEBEL [26] bis [28] ist es möglich geworden, derartige Untersuchungen durchzuführen, die jetzt für die Impulstechnik wegen der Erzeugung von Impulsen mit extrem großer Flankensteilheit von besonderem Interesse sind.

Mit Hilfe eines von KROEBEL [26], [27] entwickelten Impulsoszillographen mit einer Zeitauflösung von $1,5 \cdot 10^{-6}$ sec bis zu $3 \cdot 10^{-9}$ sec pro mm Leuchtlinienlänge wurde der zeitliche Verlauf des Anodenstromes während der Entladung beobachtet. Zwecks genauer Auswertung wurden die Oszillogramme photographisch aufgenommen und anschließend stark vergrößert. Dadurch wurden bei Strom- und Spannungsmessungen mit dem Oszillographen Genauigkeiten von 1% erreicht. Die Schaltung der zu untersuchenden Röhre zeigt die Abb. 1. Der Impulsoszillograph

de durch ein Koaxialkabel mit einem Wellenwider-
nd von 60 Ohm an den Arbeitswiderstand $R_a =$
Ohm der zu untersuchenden Röhre angeschlossen.
Zündung der Röhre wurde ein Impulsgenerator
wendet, der Zündimpulsspannungen bis zu 300 Volt
Impulsbreiten von 10^{-8} bis zu 10^{-6} sec liefert.
er Impulsgenerator wurde mit einem vom Impuls-
illographen abgegebenen Impuls bei einer Impuls-
gefrequenz von 1000 Hz gesteuert.

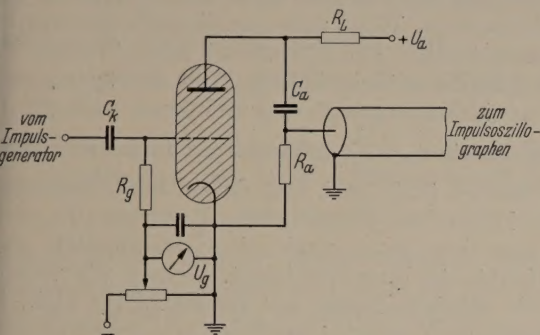


Abb. 1. Schaltung der zu untersuchenden Röhre.

Da bei den handelsüblichen Thyratrons die Art
d der Druck des Füllgases nicht immer bekannt
d, weil nur wenige Herstellerfirmen bereit waren,
e gewünschten Angaben preiszugeben, und da außer-
m bei einer bestimmten Röhrentype nur ein be-
mmtes Gas mit einem bestimmten Druck verwendet
rd, wurde ein Teil der untersuchten Röhren selbst
rgestellt. Dabei wurden Röhrensysteme benutzt,
e freundlicherweise von der AEG für diese Unter-
suchungen kostenlos zur Verfügung gestellt wurden.
ese Röhren wurden mit einer Hochvakuumappara-

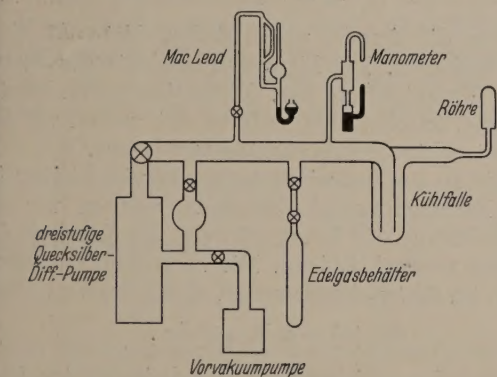


Abb. 2. Schematische Darstellung der Hochvakuumapparatur.

r, bestehend aus einer dreistufigen Quecksilber-
ffusionspumpe und einer rotierenden Vorvakuum-
pumpe, evakuiert. Nach einer Pumpzeit von etwa
Stunden wurden die Röhren etwa eine halbe Stunde
ng in einem elektrischen Ofen bei einer Temperatur
s zu 400°C erhitzt. Anschließend wurden die
athoden nach Vorschrift aktiviert und formiert und
e Metallteile der Röhrensysteme bei brennender
athode und ständigem Pumpen mit einem Glüh-
nder geglüht. Der für diesen Zweck gebaute Sender
beitet mit zwei Senderröhren der Type RS 329 im
egentakt bei einer Frequenz von ca. 15 MHz und
ot eine Leistung von 800 Watt ab. Nach Getterung
r Röhren mit Hilfe des Glühsenders wurden die
elgase, deren Druck mit einem Vakoskop mit einem
eßbereich von 0,01—3 Torr bestimmt wurde, ein-

gefüllt und die Pumpstutzen abgeschmolzen. Den
Aufbau der Hochvakuumapparatur gibt die Abb. 2
schematisch wieder. Die Edelgase wurden von den
Farbwerken Höchst in reiner Herstellung geliefert.

Aus früheren Untersuchungen von KNOOP und
KROEBEL [28], [29] hatte sich ergeben: Wenn man
gemäß der in Abb. 1 wiedergegebenen Schaltung an
die Anode der Röhre eine Spannung U_a legt, die
größer als die Ionisierungsspannung der Edelgas-
füllung ist, und dem Gitter der Röhre, welches über
einen Gitterwiderstand R_g an eine negative Gitter-
vorspannung U_g geschaltet wurde, einen genügend
großen Zündimpuls zuführt, dann wird eine Gasent-
ladung in der Röhre ausgelöst, wobei der zeitliche
Anstieg des Anodenstromes in sehr guter Annäherung
durch eine Exponentialfunktion

$$I_a = I_0 \cdot e^{at} = I_0 \cdot e^{\frac{t}{\tau_A}} \quad (1)$$

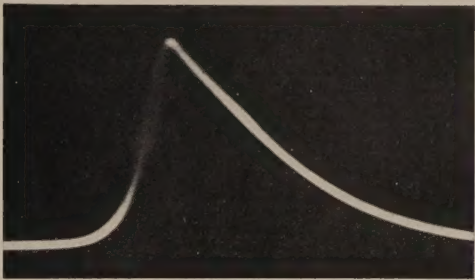


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf des Anodenstromes während der Entladung in der EC 50.

beschrieben werden kann. Dabei muß die Gittervor-
spannung U_g negativer sein als die durch die Zünd-
charakteristik für eine bestimmte Anodenspannung U_a
festgelegte kritische Vorspannung U_{gk} , bei der stets
eine Zündung der gasgefüllten Röhre erfolgt. Die
Abb. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf des Stromes wäh-
rend einer solchen Entladung in der EC 50, wie er
sich auf dem Schirm der BRAUNschen Röhre des
Impulsoszillographen darstellt. Lediglich bei sehr
kleinen und bei großen Stromwerten kurz vor der Er-
reichung des Strommaximums, welches durch äußere
Betriebsbedingungen festgelegt wird, ist eine Ab-
weichung von dem Exponentialgesetz zu bemerken.
Wählt man eine Schaltung, bei der kein Kondensator
parallel zur Röhre liegt, so steigt der Strom nur bis zu
einem Grenzwert

$$I_{a_{\max}} = \frac{U_a}{R_L + R_i},$$

wo R_i den Innenwiderstand der Röhre bedeutet, und
behält dann diesen Wert bei. Die verwendete Schal-
tung hat den Vorteil, daß die Entladung nach einer
bestimmten Zeit selbständig erlischt, periodisch
wiederholt werden kann und dadurch auf dem Impuls-
oszillographen beobachtbar wird. In der Zeit zwischen
den Entladungen wird der Kondensator C_a über den
Widerstand R_L bei richtiger Bemessung wieder auf
die volle Batteriespannung U_a aufgeladen. Der maxi-
male Strom ist gegeben durch $\frac{U_a}{R_a + R_i}$, vorausgesetzt,
daß die Kapazität des Kondensators groß genug ge-
wählt wurde, weil dann während der Stromanstiegs-
dauer die Spannung zwischen Kathode und Anode
noch nicht merklich abgesunken ist. Auch für den
zeitlichen Abfall des Stromes ergibt sich bei der ver-

wendeten Schaltung ein Exponentialgesetz:

$$I = I_{\max} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_E}}, \quad (2)$$

worin die Zeitkonstante

$$\tau_E = C_a (R_a + R_i) \quad (3)$$

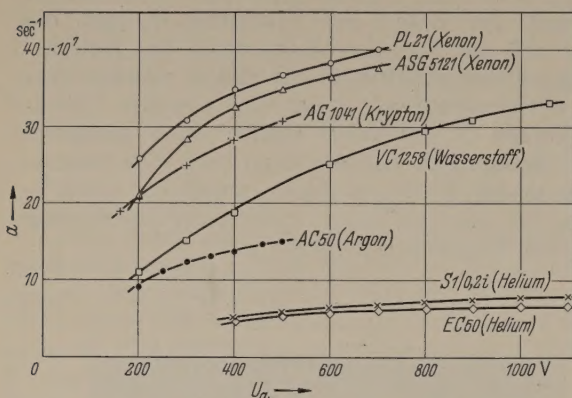


Abb. 4. Abhängigkeit des Exponentialkoeffizienten α des Stromanstiegs von der Anodenspannung für verschiedene handelsübliche Röhren.

ist. Dabei haben die Messungen für τ_E ergeben, daß der Innenwiderstand der Röhre R_i gegenüber $R_a = 60 \text{ Ohm}$ zu vernachlässigen ist. Dieser Stromabfall soll hier nicht mehr behandelt werden.

Es konnte schon an zwei Röhren gezeigt werden, daß der Exponentialkoeffizient α des Stromanstiegs im wesentlichen von der Anodenspannung U_a und von der Heizspannung U_h , d. h. von der Kathodentemperatur abhängt. Der Gitterwiderstand R_g und die

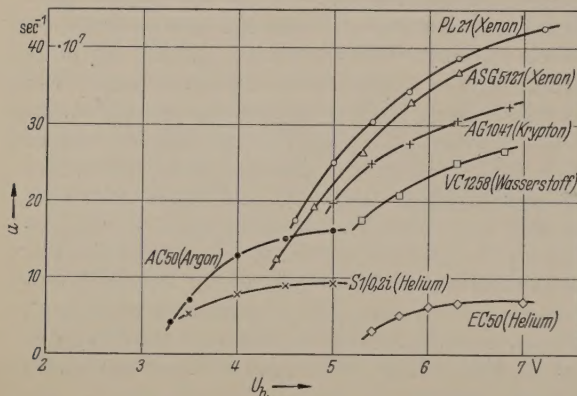


Abb. 5. Abhängigkeit des Exponentialkoeffizienten α des Stromanstiegs von der Heizspannung für verschiedene handelsübliche Röhren.

negative Gittervorspannung haben nur einen geringen Einfluß auf die Steilheit des Stromanstiegs. Die Abb. 4 gibt die Abhängigkeit des Exponentialkoeffizienten α des Stromanstiegs für handelsübliche Röhren mit den verschiedensten Edelgasfüllungen von der Anodenspannung wieder.

Die Abb. 5 zeigt die Abhängigkeit von α von der Heizspannung für die gleichen Röhren.

Für die Entwicklung von Röhren mit extrem schnellem Stromanstieg ist es nun wichtig zu wissen, von welchen Größen der Exponentialkoeffizient α außerdem noch abhängt. Es liegt nahe, daß α eine Funktion der Ionisierungszahl der Gasfüllung ist, die von der Feldstärke und von der Art und vom Druck des Gases abhängt. Leider ist nur von wenigen der handelsüblichen Röhren der Gasdruck bekannt. Auch

wird für den Aufbau der Entladung die Geschwindigkeit der Ionen mitbestimmend sein, die eine Funktion der Ionenmasse, des Druckes und der Feldstärke ist. Außerdem ist zu vermuten, daß die Geometrie des Entladungsraumes einen Einfluß ausübt.

Die Abhängigkeit des Exponentialkoeffizienten für den Stromanstieg von den verschiedenen Parametern ist bisher noch nicht theoretisch untersucht worden. Es sind lediglich Zündbedingungen für diese Röhren im Anschluß an die TOWNSENDSche Zündbedingung aufgestellt worden. Wenn man nun diese Zündbedingung in einen zeitlichen Ablauf umformt, gelingt es, eine Beziehung für die zeitliche Abhängigkeit des Stromes während des Entladungsaufbaues und damit auch für die Zeitkonstante $\tau_A = \frac{1}{\alpha}$ aufzustellen. Es ist bereits gezeigt worden [28], [30], daß durch den Zündimpuls in der Röhre eine Vorentladung hervorgerufen wird, aus der sich dann nach einer bestimmten Zeit die Hauptentladung entwickelt. Setzen wir voraus, daß die zeitliche Dauer des Zündimpulses klein ist gegenüber der Laufzeit t_i der Ionen von der Anode zum Gitter-Kathodenraum, so können wir annehmen, daß beim Beginn des Zündvorganges infolge der Einwirkung des Zündimpulses N_0 Elektronen aus dem Gitter-Kathodenraum in den Gitteranodenraum eindringen und durch das zwischen Gitter und Anode bestehende elektrische Feld zur Anode beschleunigt werden. Auf ihrem Wege zur Anode stoßen diese Elektronen mit den Gasatomen zusammen und bilden durch Stoßionisation positive Ionen und weitere Elektronen. Die Zahl der zur Anode wandernden Elektronen wächst somit exponentiell an. Ist α die Zahl der ionisierenden Stöße pro cm Weglänge, so erreichen

$$N = N_0 e^{\alpha d} \quad (4)$$

Elektronen die Anode, worin d den Gitter-Anodenabstand bedeutet. Der hierdurch bewirkte Stromstoß stellt die Vorentladung dar. Ionisation durch Photoeffekte und durch Stöße anderer Art wollen wir bei dieser Betrachtung unberücksichtigt lassen.

Da die Ionengeschwindigkeit sehr viel kleiner ist als die Elektronengeschwindigkeit, können wir die Ortsveränderung der Ionen während der Laufzeit der Elektronen vernachlässigen. Die Vorentladung hinterläßt nun im Gitter-Anodenraum eine Ionenverteilung

$$dN_i(x) = \alpha N_0 e^{\alpha x} dx. \quad (5)$$

Die Raumladungswirkung der Ionen im Gitter-Anodenraum soll bei unserer Betrachtung auch vernachlässigt werden, obwohl sie sicherlich beim weiteren Aufbau der Entladung von wesentlichem Einfluß ist. Während eines Zeitintervalles Δt , welches noch groß sein soll gegenüber der Laufzeit der Elektronen, erreichen von diesen Ionen, für die eine konstante Geschwindigkeit v_i angenommen wird,

$$\Delta N_{i1} = \alpha v_i N_0 \Delta t \quad (6)$$

Ionen die Gitterebene. Der Bruchteil δ dieser Ionen trifft auf das Gitter auf und verursacht einen Gitterstrom. Somit gelangen

$$(1 - \delta) \alpha v_i N_0 \Delta t$$

Ionen in den Gitter-Kathodenraum und erniedrigen hier durch ihre Raumladungswirkung die negative Raumladungsschwelle vor der Kathode. Sei γ die Zahl

er Elektronen, die die durch die Wirkung eines einzelnen Ions erniedrigte Schwelle überwinden können, α werden

$$\Delta N_{e_1} = \gamma (1 - \delta) \alpha v_i N_0 \Delta t = k N_0 \tag{7}$$

Elektronen wieder zur Anode beschleunigt und verursachen im Gitter-Anodenraum durch Stoßionisation eine zusätzliche Ionenverteilung.

Im darauf folgenden Zeitintervall werden dann

$$\Delta N_{i_2} = \alpha v_i N_0 e^{\alpha v_i \Delta t} \Delta t + \alpha v_i k N_0 \Delta t \tag{8}$$

onen in der Gitterebene eintreffen und

$$\Delta N_{e_2} = \gamma (1 - \delta) \alpha v_i N_0 \Delta t (e^{\alpha v_i \Delta t} + k) = k N_0 (e^{\alpha v_i \Delta t} + k) \tag{9}$$

Elektronen den Weg zur Anode frei machen. Es läßt sich leicht zeigen, daß im n -ten Zeitintervall Δt

$$\Delta N_{e_n} = k N_0 (e^{\alpha v_i \Delta t} + k)^{n-1} \tag{10}$$

Elektronen den Weg zur Anode antreten. Der während dieses Zeitintervalles und somit zur Zeit $t = n \Delta t$ ließende mittlere Strom ist proportional ΔN_{e_n} , da die Ionen wegen ihrer erheblich kleineren Geschwindigkeit nur sehr wenig zum Strom beitragen, also

$$\overline{I(t)} = A \cdot k N_0 (e^{\alpha v_i \Delta t} + k)^{\frac{t}{\Delta t}-1}. \tag{11}$$

Für den Strom zur Zeit $t + \Delta t = (n + 1) \Delta t$ erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} \overline{I(t + \Delta t)} &= A k N_0 (e^{\alpha v_i \Delta t} + k)^{\frac{t}{\Delta t}} \\ &= \overline{I(t)} \left[1 + \alpha v_i \Delta t + \frac{(\alpha v_i \Delta t)^2}{2!} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(\alpha v_i \Delta t)^3}{3!} + \dots + \gamma (1 - \delta) \alpha v_i \Delta t \right]. \end{aligned} \right\} \tag{12}$$

Da gemäß Voraussetzung Δt klein sein sollte gegenüber der Laufzeit der Ionen und α nach Abschätzung bei den gebräuchlichen Drucken sicher kleiner als 10 ist, können in Gleichung (12) die Glieder mit höheren Potenzen von Δt vernachlässigt werden. Es ergibt sich dann

$$\begin{aligned} \overline{I(t + \Delta t)} &= \overline{I(t)} + \Delta I = \overline{I(t)} \\ &\quad \times [1 + \alpha v_i \Delta t + \gamma (1 - \delta) \alpha v_i \Delta t] \end{aligned}$$

und schließlich wird

$$\frac{\Delta I}{I} = \alpha v_i [1 + \gamma (1 - \delta)] \Delta t. \tag{13}$$

Durch Integration gewinnen wir daraus für den Strom während des Aufbaues der Entladung

$$I_a(t) = I_0 e^{\alpha v_i [1 + \gamma (1 - \delta)] t} \tag{14}$$

und somit in Verbindung mit Gleichung (1) für den Exponentialkoeffizienten für den Stromanstieg

$$a = \frac{1}{\tau_A} = \alpha v_i [1 + \gamma (1 - \delta)]. \tag{15}$$

Diese Beziehung kann natürlich auf Grund der gemachten Vernachlässigungen nur eine Näherung sein, und wir dürfen nicht erwarten, daß der Exponentialkoeffizient a während des gesamten Entladungsaufbaues den gleichen Wert behält, da sämtliche Größen α , v_i , γ und δ während dieser Zeit keinesfalls konstant sein können. So wird sicher die Raumladungswirkung der positiven Ionen und die Ausbildung eines Plasmas im Gitter-Anodenraum eine Änderung der Feldverteilung verursachen und damit einen Einfluß auf die Ionisierungszahl α , das ist die Zahl der ionisierenden

Stöße pro cm Weglänge, und auf die Ionengeschwindigkeit v_i ausüben. Auch wird der Bruchteil der in das Gitter einströmenden Ionen im Verlaufe der Entladung durch Ausbildung einer Raumladungsschicht um das Gitter kleiner werden, und es ist sicher nicht zu entscheiden, in welcher Weise sich γ während der Entladung ändert. Die Meßergebnisse zeigen aber, daß man den Anstieg des Stromes in einem verhältnismäßig großen Bereich sehr gut durch eine Exponentialfunktion mit konstantem Exponentialkoeffizienten beschreiben kann, und man kann daraus die Berechtigung ableiten, die Abhängigkeit des Exponentialkoeffizienten a von den äußeren und inneren Betriebsbedingungen mit Hilfe der Gleichung (15) zu diskutieren, um daraus Richtlinien für die Weiterentwicklung derartiger Röhren zu gewinnen.

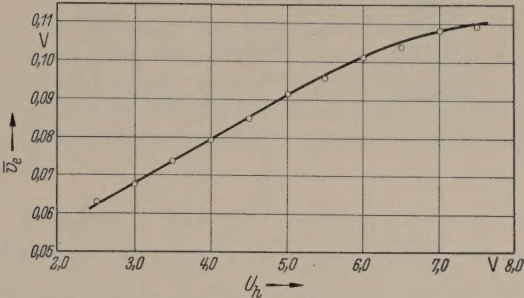


Abb. 6. Die mittlere Voltgeschwindigkeit der emittierten Elektronen in Abhängigkeit von der Heizspannung für die EC 50.

Aus den in den Abb. 4 und 5 dargestellten Meßergebnissen finden wir für die EC 50 bei einer Anodenspannung von 1000 Volt und bei einer Heizspannung von 6,3 Volt für a den Wert $7 \cdot 10^7 \text{sec}^{-1}$. Für die Geschwindigkeit der Heliumionen ergibt sich auf Grund der von WOLF [31] gemessenen Wirkungsquerschnitte für die Bewegung von He^+ -Ionen im neutralen Helium einige 10^6cm sec^{-1} . α liegt etwa in der Größenordnung von 1cm^{-1} . Setzen wir dann noch $\delta = 0$, so erhalten wir für γ einen Wert, der größer als 10 ist. Dieser hohe Wert ist gar nicht unwahrscheinlich. Es ist bereits von GLASER [14] geschlossen worden, daß die γ -Werte für Glühkathoden wesentlich größer sein müssen als für kalte Kathoden. Das ist wegen der langen Verweilzeit der Ionen in der negativen Raumladungswolke vor der Glühkathode plausibel.

Die in Abb. 5 gezeigte Zunahme der Exponentialkoeffizienten a mit wachsender Heizspannung kann nur durch ein Ansteigen der γ -Werte erklärt werden, denn je höher die Temperaturgeschwindigkeit der emittierten Elektronen ist, desto größer wird auch die Zahl der Elektronen sein, die infolge der Raumladungswirkung eines in die negative Raumladungswolke vor der Kathode eindringenden Ions die Potentialschwelle vor der Kathode überwinden können. Zum Vergleich ist in Abb. 6 die mittlere Voltgeschwindigkeit der emittierten Elektronen für die EC 50 als Funktion der Heizspannung aufgetragen worden. Die Geschwindigkeit der Elektronen wurde aus der Messung der Anlaufströme unter Berücksichtigung der Kontaktspannungen bei verschiedenen Heizspannungen berechnet¹.

¹ Die Messung der Anlaufströme wurde auch dazu benutzt, um bei Röhren gleichen Systems mit verschiedenen Gasfüllungen und bei verschiedenen Gasdrucken beurteilen zu können, ob die Messung der Exponentialkoeffizienten für den Stromanstieg bei Kathoden mit gleichen Emissionseigenschaften vorgenommen wurde.

Wie weit eine Zunahme des γ -Wertes durch Elektronenbefreiung beim Auftreffen von positiven Ionen auf die Kathode selbst, durch ionisierende Stöße der Ionen im Gitter-Kathodenraum und durch Photoeffekte bewirkt wird, läßt sich nicht angeben. Es kann aber wohl mit Sicherheit angenommen werden, daß der Einfluß dieser Effekte auf γ vernachlässigt werden kann.

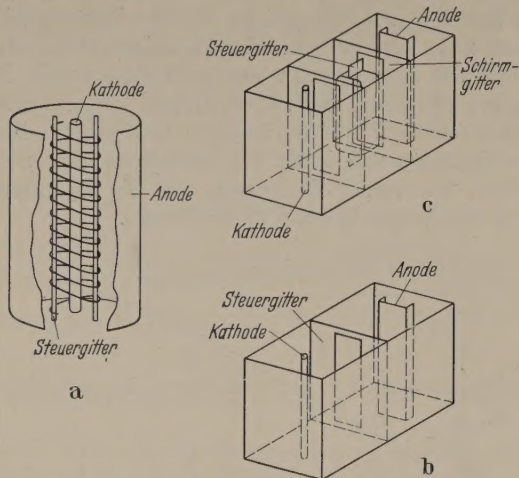


Abb. 7a-c. Der Systemaufbau der gebräuchlichsten Thyratrontypen.

Die Größe δ in Gleichung (15) berücksichtigt die Ionen, die durch Auftreffen auf das Gitter nicht in den Gitter-Kathodenraum gelangen und auf diese Weise nicht zur Kompensation der Elektronenwolke vor der Kathode beitragen können. Es ist nun zu vermuten, daß der Aufbau des Röhrensystems, d. h. die Form des Gitters, den δ -Wert bestimmt. Die Abb. 7 zeigt den Aufbau der Röhrensyste für die heute gebräuchlichsten Gastrioden und -tetroden. Bei den Gastrioden gemäß Abb. 7a (EC50 und AC50) wird das Gitter nur

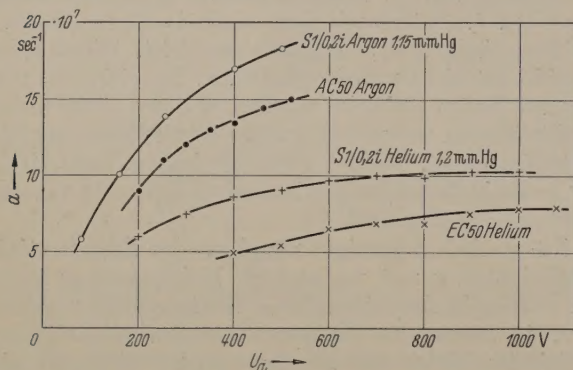


Abb. 8. Der Exponentialkoeffizient des Stromanstiegs für die AC 50 und die S 1/0,21 mit Argonfüllung und für die EC 50 und die S 1/0,21 mit Heliumfüllung in Abhängigkeit von der Anodenspannung.

von einer Drahtwendel gebildet und bei den Röhren gemäß Abb. 7b (S1/0,21) und 7c (PL21 und ASG5121) wird der ganze Entladungsraum von einer Metallektrode umgeben, welche entweder mit dem Steuergitter oder mit dem Schirmgitter in leitender Verbindung steht. Hieraus ist anzunehmen, daß die Röhren mit Drahtwendelgitter für die Erreichung einer möglichst großen Steilheit des Stromanstiegs günstiger sind als die Röhren mit kastenförmigem Systemaufbau. Wie die in Abb. 8 dargestellten Messungen an Röhren mit Argon- und Heliumfüllung zeigen, finden wir für die AC50, für die ein Argondruck von 0,5 Torr angegeben

wurde, einen etwas niedrigeren Wert als für die S1/0,21 mit Argonfüllung bei einem Druck von 1,15 Torr. Ein Vergleich dieser beiden Röhren ist deshalb mit Fehlern behaftet, weil einerseits die Eigenschaften der Kathoden voneinander abweichen und andererseits der Gasdruck in der AC50 niedriger liegt als in der Vergleichsröhre vom Typ S1/0,21. Bei einem höheren Gasdruck in der AC50 würde man, wie aus anderen Messungen (vgl. Abb. 9) folgt, auch einen höheren Wert für den Exponentialkoeffizienten des Stromanstiegs bekommen. Auch bei einem Vergleich der EC50, für die ein Heliumdruck von 1 Torr angegeben wird, mit der Röhre S1/0,21 mit Heliumfüllung von 1,2 Torr Druck finden wir ungefähr die gleichen Werte. Wir können daraus den Schluß ziehen, daß der Einfluß des δ -Wertes nicht sehr groß sein kann. Dieser Befund deckt sich auch mit den Ergebnissen des Verfassers [30], daß die Größe des Gitterwiderstandes R_g und der negative Gittervorspannung U_g einen sehr geringen Einfluß auf die Stromanstiegssteilheit ausübt. Auch die Tatsache, daß man nahezu die gleichen Werte für den Exponentialkoeffizienten des Stromanstiegs erhält, wenn man die Gastetroden PL21 und ASG5121 mit verschiedenen positiven und negativen Schirmgitterspannungen betreibt, steht hiermit in Übereinstimmung. Sogar bei Schaltung der Gastetrode als Triode, bei der Schirm- und Steuergitter miteinander verbunden sind, konnte keine Abweichung für die Stromanstiegssteilheit festgestellt werden.

Diese Ergebnisse hängen sicher damit zusammen, daß bei größeren Gitterelektrodenflächen die stärker einströmenden Ionen einen größeren Spannungsabfall über dem Gitterwiderstand erzeugt und daß dadurch eine stärkere Anhebung des Gitterpotentials bewirkt wird. Dieses ist auf Grund der Gültigkeit des Anlaufstromgesetzes gleichbedeutend mit einem Anwachsen der Zahl der den Gitter-Kathodenraum verlassenden Elektronen. Somit haben auch die auf das Gitter auftreffenden Ionen je nach der Größe des Gitterwiderstandes eine elektronenbefreiende Wirkung und wir können daher nicht ihre Mitwirkung, wie es bei der Herleitung der Gleichung (15) gemacht wurde, vernachlässigen. Durch diese Erscheinung wird also die wirksame Größe des δ -Wertes verringert. Im wesentlichen wird der geringe Einfluß des δ -Wertes auf die Stromanstiegssteilheit dadurch bedingt, daß bei den Stromstärken, bei denen der Exponentialkoeffizient gemessen wurde, sich um das Gitter bereits eine positive Raumladungsschicht ausgebildet hat, die die Wirkung des Gitters abschirmt.

Die Faktoren α und v_i in Gleichung (15) sind Funktionen der Anodenspannung, der Gasart und des Gasdruckes in den Röhren. Die in Abb. 4 dargestellten Meßergebnisse an den verschiedensten Röhren zeigen bei geringeren Anodenspannungen eine starke Abhängigkeit des Exponentialkoeffizienten für den Stromanstieg von der Spannung, während bei höheren Anodenspannungen diese Abhängigkeit nicht so groß ist. Der Verlauf dieser Abhängigkeit muß dadurch erklärt werden, daß einmal die Ionisierungszahl α mit wachsender Feldstärke abnimmt, andererseits aber die Ionengeschwindigkeit mit steigender Anodenspannung zunimmt. Wie groß die Abnahme der Ionisierungszahl α mit wachsender Feldstärke ist, läßt sich aus den bisher veröffentlichten Meßergebnissen nicht angeben. Auch ist eine Berechnung von α , wegen der durch die

Elektrodenanordnungen und durch den Einfluß der Raumladung bedingten Inhomogenität des elektrischen Feldes aussichtslos. Schließlich ist nicht bekannt, in welcher Weise kleinste Mengen von Fremdgasen einen Einfluß ausüben. Durch Kühlung mit flüssiger Luft bei der Herstellung der Röhren wurde auf jeden Fall verhindert, daß Quecksilberatome in den Entladungsraum eindringen können. Bei den hier vorliegenden Anodenspannungen müssen wir für die Ionengeschwindigkeit eine Proportionalität mit der Wurzel aus der elektrischen Feldstärke annehmen. Aus dem Zusammenwirken der Zunahme von v_i und der Abnahme von α mit wachsender Anodenspannung kann man den Verlauf der Kurven in Abb. 4 qualitativ deuten.

Man erkennt aus diesen Meßergebnissen, daß die Verwendung von Edelgasen mit höherer Ordnungszahl für die Erreichung einer möglichst großen Stromanstiegsteilheit günstiger ist. Die Tatsache, daß man

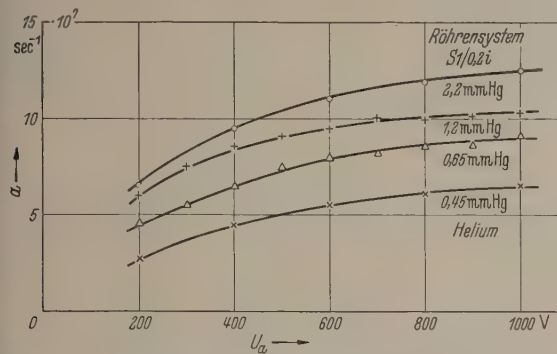


Abb. 9. Der Einfluß des Gasdruckes auf den Exponentialkoeffizienten für den Stromanstieg bei Röhren vom Typ der S1/0,2i mit Heliumfüllung.

mit einer Wasserstofffüllung einen größeren Exponentialkoeffizienten für den Stromanstieg erzielt als mit einer Argonfüllung, obwohl der Ionisierungsquerschnitt des Argons größer ist als der des Wasserstoffes, läßt sich mit der wesentlich größeren Geschwindigkeit der Wasserstoffionen gegenüber der der Argonionen begründen.

Der Einfluß des Gasdruckes auf den Exponentialkoeffizienten für den Stromanstieg geht aus den in Abb. 9 gezeigten Meßergebnissen an Röhren vom Typ der S1/0,2i hervor. Auch hier finden wir eine Deutung aus der Abhängigkeit des Produktes aus Ionisierungszahl und Ionengeschwindigkeit. Da der Wirkungsquerschnitt mit wachsendem Druck zunimmt, erhalten wir eine Zunahme der Ionisierungszahl. Dagegen nimmt die Ionengeschwindigkeit mit wachsendem Gasdruck ab. Bei den hier dargestellten Messungen muß nun die Zunahme der Ionisierungszahl überwiegen. Es muß schließlich ein Maximum erreicht werden, weil bei größeren Drucken auch die Ionisierungszahl wieder abnimmt.

Zusammenfassung.

Es wird eine Näherungsformel für den Exponentialkoeffizienten für den Anstieg des Stromes in Gastrioden und -tetroden abgeleitet, mit deren Hilfe die an handelsüblichen und selbst hergestellten Röhren gemessenen Abhängigkeiten des Exponentialkoeffizienten von der Anodenspannung, von der Heizspannung und von Art und Druck der Gasfüllung diskutiert werden. Aus den Ergebnissen folgt, daß zur Erzielung einer hohen Stromanstiegsteilheit in gasgefüllten Trioden und Tetroden die Verwendung von Wasserstoff und von Edelgasen mit höherer Ordnungszahl am günstigsten ist. Die Form der Gitter bzw. der Aufbau des Elektrodensystems hat auf die Größe des Exponentialkoeffizienten für den Stromanstieg nur geringen Einfluß.

Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. W. KROEBEL, bin ich für viele Anregungen und wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Ferner möchte ich der Röhrenfabrik der A.E.G. für die kostenlose Überlassung von Röhrensystemen herzlichen Dank sagen.

Literatur. [1] RAU, K. L.: Frequenz 7, 134 u. 249 (1953). — [2] LÜBCKE, E. u. W. SCHOTTKY: Wiss. Veröff. a. d. Siemens Werken 9/1, 390 (1930). — [3] JOHNSON, E. O. u. W. M. WEBSTER: Proc. I. R. E. 40, 645 (1952). — [4] LANGMUIR, J.: U. S. Patent Nr. 1289823, erteilt Dezember 1918. — [5] LANGMUIR, J.: Gen. Electr. Rev. 26, 731 (1923). — [6] LANGMUIR, J. u. H. MOTT-SMITH: Gen. Electr. Rev. 27, 449, 538, 616, 762 u. 810 (1924). — [7] HULL, A. W.: Journ. of the A. J. E. E.: 47, 798 (1928). — [8] PRINCE, D. C.: Gen. Electr. Rev. 31, 347 (1928). — [9] HULL, A. W. u. J. LANGMUIR: Proc. Nat. Acad. Sci. 15, 218 (1929). — [10] HULL, A. W.: Gen. Electr. Rev. 32, 213 u. 390 (1929). — [11] NOTTINGHAM, W. B.: Phys. Rev. 37, 1019 (1931). — [12] GLASER, A.: Z. Techn. Phys. 13, 549 (1932). — [13] KOCH, W.: Phys. Z. 33, 934 (1932). — [14] GLASER, A.: Jb. Forsch. Inst. AEG, 3, 47 (1931/32). — [15] STEENBECK, M.: Siemens-Ztschr. 13, 254 (1933). — [16] KLEMPERER, H. u. M. STEENBECK: Z. techn. Phys. 14, 341 (1933). — [17] KIRSCHSTEIN, B.: Arch. f. Elektrotechn. 27, 785 (1933). — [18] GLASER, A.: Jb. Forsch. Inst. AEG, 4, 170 (1933—35). — [19] KNIPEKAMP, H. u. A. PÜTZER: Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werken 14/4, 32 (1935). — [20] GLASER, A.: E. T. Z. 57, 399 (1936). — [21] DREWELL, P.: Z. techn. Physik 17, 249 (1936). — [22] KIRSCHSTEIN, B.: Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werken 18, 306 (1939). — [23] ADAM, H.: Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werken 20, 28 (1941). — [24] ADAM, H.: Z. techn. Phys. 22, 251 (1941). — [25] SIEBERTZ, K.: E. u. M. 68, 360 (1951). — [26] KROEBEL, W.: Geh. Ber. d. Bev. f. Hochfr. Forsch. 1941. — [27] KROEBEL, W.: A. E. Ü. 1, 108 (1947). — [28] KNOOP, E. u. W. KROEBEL: Z. angew. Phys. 2, 281 (1950). — [29] KNOOP, E.: Z. angew. Phys. 5, 105 (1953). — [30] KNOOP, E.: Z. angew. Physik 4, 386 (1952). — [31] WOLF, F.: Ann. Phys. 23, 285 (1935).

Dozent Dr. ERNST KNOOP,
Institut für angewandte Physik
der Universität Kiel.

Hochdruckuntersuchungen III: Die Viskosität von komprimierten Flüssigkeiten [1].

Von EDUARD KUSS.

Mit 7 Textabbildungen.

(Eingegangen am 8. März 1955.)

1. Das Hochdruckviskosimeter für Flüssigkeiten.

Neben dem in Teil II beschriebenen Kapillarviskosimeter wurde ein Fallkörperviskosimeter entwickelt, das im Bereich zwischen 0,5 cP und mehreren tausend Poise Verwendung finden kann. Ähnlich wie bei der Kapillarmethode treten auch hier durch die Anwendung höherer Drucke zusätzliche meßtechnische Schwierigkeiten auf, da das Wiederhochholen des Fallkörpers und die Registrierung der Fallbewegung nicht in derselben einfachen Weise geschehen kann wie im drucklosen Zustand.

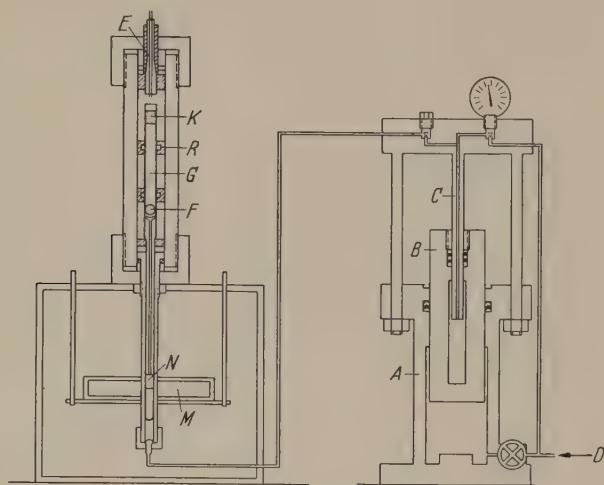


Abb. 1. Gesamtaufbau der Viskositätsapparatur.

Während bei den bisherigen Druckviskosimetern [2] der Fallkörper durch Kippen der gesamten Apparatur zurückgeholt wird, geschieht es bei dem vorliegenden Verfahren auf magnetischem Wege. Das bringt folgende Vorteile mit sich:

a) Es kann die gesamte Apparatur mit Druckzuführungen, Manometern, Thermostatenbad und elektrischen Zuführungen fest aufgebaut werden. Spiralförmige Druckleitungen sind nicht mehr erforderlich.

b) Die Viskositätsmessung kann in leicht auswechselbaren, unter allseitigem Druck stehenden Glaseinsätzen erfolgen, in denen die Substanz vollkommen frei von Staub und Verunreinigungen gehalten werden kann. Da der Durchmesser von Fallkugel und Fallrohr unter dem allseitigen Druck in gleichem Maße verkleinert wird, fällt ein — sonst korrekturmäßig erforderlicher — Druckeinfluß auf die Apparatekonstante fort. Aus dem gleichen Grunde kann die Druckübertragung auf die innen befindliche Untersuchungssubstanz außer über einen Quecksilberabschluß auch über gut eingeschliffene Glaskolben erfolgen.

c) Durch die Verwendung der auswechselbaren Glaseinsätze, die außerhalb der Druckapparatur fertig montiert werden, benötigt ein Substanzwechsel nur etwa 2 Stunden. Der Einsatz kann leicht gereinigt werden, und es ist nur relativ wenig Substanz erforderlich.

Das Prinzip des Meßverfahrens, das mit einigen Ergebnissen bereits in einer kurzen Veröffentlichung [3] dargelegt wurde, ergibt sich aus der in Abb. 1 wiedergegebenen Übersichtszeichnung.

In das links befindliche Druckrohr wird zusammen mit der elektrischen Dreifachdurchführung *E* der

eigentliche Viskosimetereinsatz eingebaut. Das Fallrohr *G* aus Glas hat 16 mm lichte Weite bei 2 μ Durchmessergerauigkeit. Es ist zusammen mit dem Druckrohr um 5 — 10 Grad gegen die Vertikale geneigt. Die Fallkugel *F* läuft nach dem Prinzip von HOEPFLE längs einer Mantellinie herab.

Nach dem Durchlauf wird die Fallkugel magnetisch wieder in die Ausgangslage zurückgebracht. Die große, mit einem Weicheisenmantel versehene Magnetspule *M* wird längs des Ansatzrohres nach oben bewegt. Sie nimmt dabei einen innen im Glaseinsatz befindlichen Weicheisenklotz *N* mit, der über eine Führungsstange die Kugel auch bei unmagnetischer Material anhebt. Auch bei Fallzeiten von über 1000 sec wird der Fallkörper so in 20 bis 30 sec in die Ausgangsstellung zurückgebracht.

Der Druck wird von dem Kompressorenöl auf die Untersuchungssubstanz im Glaseinsatz durch den gut eingeschliffenen Glaskolben *K* übertragen. Da sich ein Hohlrohr unter allseitigem Druck genau so zusammenzieht wie ein gleichgroßer Vollzylinder, tritt ein Festklemmen oder ein Undichtwerden des Kolbens auch bei hohen Drucken nicht auf.

Der Kolben *K* wird mit etwa 5 μ Genauigkeit in das Fallrohr *G* eingepaßt. Er schließt dann gasdicht ab. Bei den untersuchten Flüssigkeiten besteht auch bei den kleinsten Viskositäten so keine Gefahr der Verunreinigung.

Zur Registrierung der Fallbewegung wird ein Schwingungskreis mit abgestimmtem Gitter- und Anodenkreis verwandt¹. Hierzu sind 2 Registrierspulen *R* von je 4 mm Höhe über das Fallrohr geschoben und über die elektrische Durchführung *E* mit dem Schwingungskreis verbunden. Um die starke Dämpfung durch das Druckrohr zu vermeiden, wurden sie ursprünglich mit Ferrocartmänteln umgeben. Da sich aber Ferrocart schlecht bearbeiten läßt und leicht bricht, wurden die Mäntel in letzter Zeit aus mehreren Lagen Magnetophon-Band bzw. -Film hergestellt. Durch die Abschirmung wird die Registrierempfindlichkeit wesentlich erhöht.

Um auch sehr dünnflüssige Substanzen untersuchen zu können, wurden trotz der Erschwerung der Registrierung in letzter Zeit schließlich auch Glaskugeln statt der üblichen Invarkugeln verwandt. Die bisher in einer Korrektur erfaßte Druckabhängigkeit der Apparatekonstanten, die gerade bei niedrigen Viskositäten größere Werte annimmt, kann so ausschlaggebend verringert und Messungen bis zu 0,5 cP herab durchgeführt werden.

Die Reproduzierbarkeit beträgt bei den verwandten Fallzeiten von 20—1000 sec ± 5 Promille, die Abolutgenauigkeit etwa 2 Prozent.

¹ Im Unterschied zu der meistverwandten Registrierung über eingebaute Kontakte wird so vermieden, daß die Anlaufstrecke der Kugel mitgemessen wird. Auch wird die bei der Funkenbildung an den Kontakten stets auftretende Verkohlung der Substanz verhindert.

Der Druck wird durch den rechts gezeichneten Druckübersetzer (Abbildung 1) erzeugt, der ein Übersetzungsverhältnis von 1:20 hat. In den Niederdruckzylinder *A* wird über *D* Öl oder Gas mit 100 Atmosphären eingepreßt, wodurch der Niederdruckkolben *B* gehoben wird. *B* ist gleichzeitig Zylinder des Hochdruckteiles, dessen Kolben *C* feststehend ist. Das Kompressorenöl in *B* wird entsprechend dem Flächenverhältnis von *B*:*C* auf das Zwanzigfache des Primärdruckes komprimiert, so daß auch das Druckrohr mit dem Viskosimeter einen Druck von 2000 atm erhält. Da das Hubvolumen des Druckübersetzers sekundärseitig 850 cm³ beträgt, können so auch große Apparaturen unter Druck gesetzt werden.

2. Untersuchungen an chemisch-einheitlichen Substanzen.

Um typische Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Druckabhängigkeit der Viskosität aufzuzeigen, wurden einige — für bestimmte Gesichtspunkte charakteristische — Substanzklassen ausgewählt und in ihrem Verhalten untersucht.

Da die Normaldichten und Viskositäten der untersuchten Substanzen meist nicht oder nur über einen sehr beschränkten Temperaturbereich in der Literatur angegeben sind, seien die Werte in Tabellen zusammengestellt. Bei einigen der untersuchten Substanzen (z. B. sec. Butylalkohol, Cyclohexanon, Cyclopentanol, Cyclohexanol . .) sind die Viskositäten ein sehr empfindliches Kriterium auf die Reinheit der Substanz, die stets auch am Brechungsindex kontrolliert wurde. Die Substanzen wurden vielfach mit besonderer Sorgfalt von Dr. W. BOBERG, Institut für Erdölforschung, gereinigt. Ich möchte ihm auch an dieser Stelle herzlich dafür danken.

An *Aliphaten* wurde der Einfluß folgender Strukturmerkmale geprüft:

- a) Der Einfluß von Verzweigungen und Kettenlänge.

In Tabelle 1 sind die Dichten und Viskositäten von *n*-Decyl-, sekundärem Isodecyl- und *n*-Undecyl-Alkohol zusammengestellt. Der sekundäre Isodecylalkohol hat bei Normaldruck von den drei Substanzen die kleinste Dichte und auch die kleinste Viskosität.

Tabelle 1. Dichte und Viskosität einiger höherer Alkohole bei Normaldruck.

°C	<i>n</i> -Decyl-		sek. Isodecyl-		<i>n</i> -Undecyl-Alkohol	
	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]
20	0,8301	14,3	0,8251	9,65	0,8332	17,2
25	0,8269	11,8	0,8211	7,46	0,8298	14,0
30	0,8235	9,78	0,8170	5,96	0,8263	11,5
40	0,8168	6,75	0,8089	3,96	0,8194	7,88
50	0,8100	4,86	0,8007	2,75	0,8124	5,63
60	0,8027	3,63	0,7926	2,03	0,8052	4,18
70	0,7954	2,78	0,7845	1,54	0,7983	3,17
80	0,7881	2,13	0,7762	1,19	0,7913	2,44
85	0,7842	1,89	0,7721	1,07	0,7877	2,15

Tabelle 2. Dichte und Viskosität isomerer Butylchloride bei Normaldruck.

°C	<i>n</i> -Butyl-		sek. <i>n</i> -Butyl-		prim. Isobutyl-		tert. Butyl-Chlorid	
	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]
20	0,8855	0,440	0,8724	0,408	0,8768	0,442	0,8423	0,508
25	0,8797	0,419	0,8668	0,387	0,8711	0,420	0,8363	0,470
30	0,8741	0,399	0,8612	0,366	0,8653	0,398	0,8301	0,438
40	0,8629	0,361	0,8500	0,331	0,8536	0,360	0,8180	0,387
50	0,8516	0,328	0,8382	0,302	0,8420	0,325	0,8055	0,342
60	0,8403	0,299	0,8267	0,276	0,8304	0,295	—	—
70	0,8290	0,273	—	—	—	—	—	—

Tabelle 3. Dichte und Viskosität isomerer Butylalkohole bei Normaldruck.

°C	<i>n</i> -Butyl-		sek. <i>n</i> -Butyl-		prim. Isobutyl-		tert. Butyl-Alkohol	
	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]
20	0,8099	—	0,8073	3,678	0,8023	—	—	—
25	0,8061	2,607	0,8033	3,042	0,7983	3,446	0,7816	4,420
30	0,8022	2,289	0,7991	2,526	0,7943	2,913	0,7766	3,350
40	0,7945	1,791	0,7906	1,797	0,7863	2,138	0,7665	2,076
50	0,7868	1,414	0,7817	1,314	0,7785	1,600	0,7559	1,400
60	0,7789	1,136	0,7723	1,008	0,7702	1,239	0,7451	0,997
70	0,7707	0,925	0,7622	0,768	0,7616	0,976	0,7342	0,745
80	0,7622	0,760	0,7521	0,610	0,7527	0,778	0,7226	0,580

Die Temperaturabhängigkeit seiner Normal-Viskosität ist ein wenig größer als bei den beiden anderen Verbindungen.

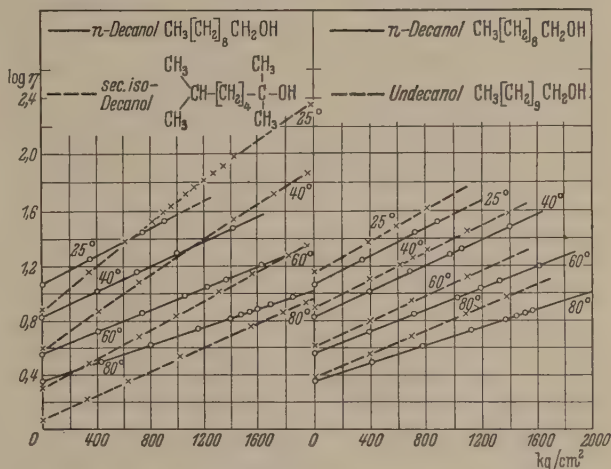


Abb. 2. Das Viskositäts-Druckverhalten von *n*-Decyl-, sek. Isodecyl- und Undecyl-Alkohol.

Das Viskositäts-Druckverhalten der drei Substanzen ist aus Abb. 2 zu ersehen. Es ist in üblicher Weise der dekadische Logarithmus der Viskosität als Funktion des Druckes aufgetragen. Die Isothermen sind in dieser Darstellung nur schwach gegen die Abszissenachse gekrümmt. Die Druckabhängigkeit läßt sich also in erster Näherung durch $\eta_p = \eta_0 \exp(\alpha p)$ darstellen, wobei der Druckkoeffizient α nur noch eine Funktion der Temperatur ist.

Die Isothermen von *n*-Decyl- und *n*-Undecyl-Alkohol (Abb. 2) verlaufen fast parallel, der Druckkoeffizient α wird bei dieser Kettenlänge durch den Einbau einer weiteren CH₂-Gruppe kaum mehr beeinflußt. Anders wirkt eine Verzweigung. Der Druckkoeffizient des sek. Isodecylalkohols ist trotz der kleinen Normalviskosität der Substanz wesentlich größer und zudem viel stärker temperaturabhängig als bei den beiden anderen Substanzen. Die Isothermen von *n*- und Isodecylalkohol schneiden sich, so daß Isodecanol bei 2000 atm für 25 und 40° C sogar die größte Viskosität von den drei Substanzen erreicht.

b) Der Einfluß der Molekülform.

Noch stärker tritt der Einfluß der Molekülstruktur bei der Untersuchung von vier isomeren Butylchloriden zutage, deren Normaldichten und Viskositäten in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte ist zwar bei allen vier Substanzen etwa gleichgroß, die Absolutwerte unterscheiden sich jedoch erheblich. Die Packungsdichte ist bei *n*-Butylchlorid am größten, bei dem tertiären Butylchlorid am weitest kleinsten. Trotzdem ist die Viskosität und ihre Temperaturabhängigkeit bei dem tertiären Butylchlorid am größten.

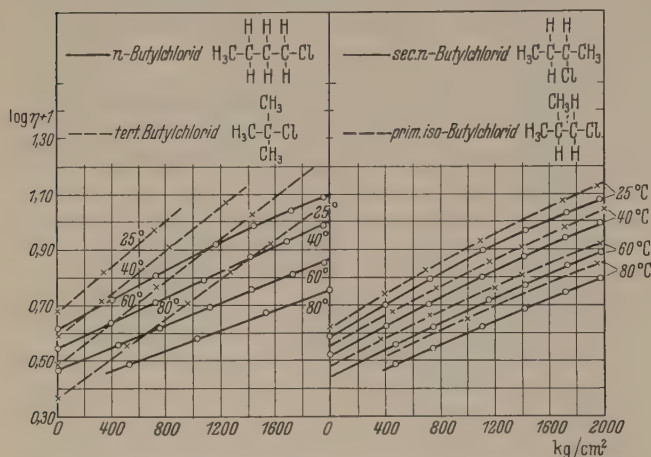


Abb. 3. Das Viskositäts-Druckverhalten von vier isomeren Butylchloriden.

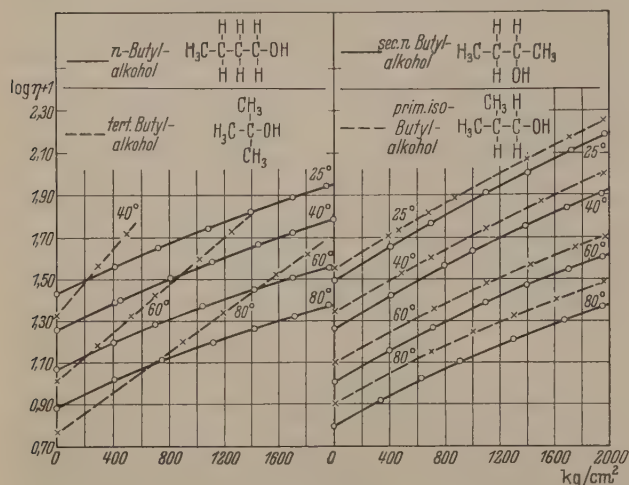


Abb. 4. Das Viskositäts-Druckverhalten von vier isomeren Butylalkoholen.

Das Viskositäts-Druckverhalten der vier Substanzen ist aus Abb. 3 zu ersehen. Die charakteristischen Unterschiede, die die vier Substanzen in ihren Normaldichten und Normalviskositäten aufweisen, sind im Viskositäts-Druckverhalten nicht mehr vorhanden. Isobutylchlorid und das sekundäre *n*-Butylchlorid haben unter sich und im Vergleich mit *n*-Butylchlorid fast dieselbe Steigung der Viskositätsisothermen. Einen stärkeren Einfluß auf den Druckkoeffizienten finden wir erst bei dem Übergang zum tertiären Butylchlorid.

Die Isothermen des tertiären Butylchlorids brechen schon unterhalb von 2000 kg/cm² ab, da die Substanz bereits vorher fest wird. Die 80° Isothermen der Substanzen reichen nur bis 3 kg/cm² herunter, da alle Substanzen bereits unterhalb von 80° C siedend.

Um zu zeigen, daß dieses Viskositäts-Druckverhalten nicht etwa allein auf die Chlorgruppe zurückzuführen ist, wurden ebenfalls die entsprechenden isomeren Butylalkohole untersucht (Tabelle 3), deren unterschiedliche Association aus Messungen der Molarisation bekannt ist.

Die Dichten sind erwartungsgemäß niedriger, die Viskositäten wegen der starkpolaren OH-Gruppe dagegen höher als bei den Butylchloriden.

Der tertiäre Butylalkohol hat wieder die kleinste Dichte, er besitzt aber auch die geringste Association von den vier Alkoholen. Trotzdem ist seine Viskosität bei 25° C und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität größer als bei den anderen drei Isomeren.

Das Viskositäts-Druckverhalten von vier isomeren Butylalkoholen ist aus Abb. 4 ersichtlich.

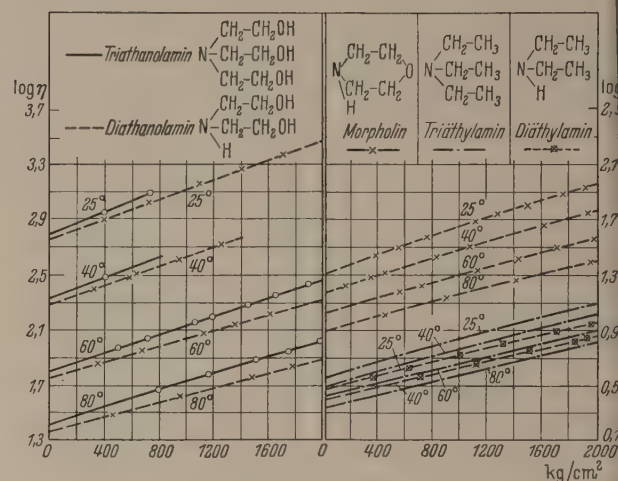


Abb. 5. Das Viskositäts-Druckverhalten der Amine.

Die Isothermen liegen analog wie bei den vier Butylchloriden, nur sind die Unterschiede wesentlich stärker. *N*-Butylalkohol hat den kleinsten Druckkoeffizienten, der tertiäre Alkohol hat trotz kleinster Packungsdichte und geringster Association den weitest größten Druckkoeffizienten, jedoch verfestigt sich die Substanz schon bei relativ kleinen Drucken. Die Isothermen von Sekundär- und Iso-Butylalkohol verlaufen fast parallel.

c) Die Abhängigkeit von der Zahl der Ketten und der inneren Beweglichkeit.

Um zu prüfen, in wieweit sich die innere Beweglichkeit eines Moleküls etwa in der Druckabhängigkeit der Viskosität bemerkbar macht, wurde die Reihe Tri- und Di-Aethanolamin, Morpholin sowie Tri- und Di-Aethylamin untersucht. Die Amine erschienen uns interessant, da das N-Atom bekanntlich z. T. durch das Molekül hindurchschwingt. Im Morpholin sind dagegen die beiden Enden zu einem Ring verbunden, Morpholin hat wie Benzol eine fast scheibenförmige Gestalt.

Die Dichten und Viskositäten bei Atmosphärendruck sind aus Tabelle 4 zu entnehmen. Die Viskosität der fünf Substanzen erstreckt sich über den außerordentlich weiten Bereich von etwa vier Zehnerpotenzen. Bei Di- und Tri-Aethanolamin ist die Viskosität außerordentlich stark temperaturabhängig. Die übrigen drei Substanzen haben dagegen nur kleine Viskositäten und geringe Temperaturabhängigkeiten.

Tabelle 4. Dichte und Viskosität von stickstoffhaltigen Substanzen bei Normaldruck.

°C	Triethanolamin		Diaethanolamin		Morpholin		Triethylamin		Diaethylamin	
	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]
20	1,1243	921	1,0964	867	—	—	0,7288	0,362	0,7067	0,3110
25	1,1215	609	1,0932	568	0,9959	2,042	0,7241	0,344	0,7012	0,2938
30	1,1186	414	1,0898	390	0,9912	1,828	0,7194	0,327	0,6960	0,2780
40	1,1128	199,6	1,0834	191,5	0,9818	1,492	0,7099	0,296	0,6855	0,2490
50	1,1069	107,2	1,0769	99,6	0,9722	1,246	0,7005	0,270	0,6744	0,2260
60	1,1012	62,7	1,0704	57,7	0,9627	1,058	0,6910	0,246	—	—
70	1,0955	39,2	1,0637	35,2	0,9533	0,915	0,6815	0,225	—	—
80	1,0899	26,4	1,0569	22,2	0,9440	0,794	—	—	—	—
90	1,0844	18,7	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Druckabhängigkeit der Viskosität ist für alle fünf Substanzen in einheitlichem Maßstab in Abb. 5 dargestellt.

Wie die Abbildung zeigt, machen sich die starken Unterschiede im Absolutwert und in der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der einzelnen Substanzen in der Druckabhängigkeit fast gar nicht mehr bemerkbar. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit liegen die Isothermen bei Di- und Tri-Aethanolamin weit auseinander, der Anstieg der Isothermen und damit der Druckkoeffizient α ist aber klein und bei allen fünf Substanzen fast gleichgroß.

Die 25° Isotherme des Diaethanolamins ist weit in den unterkühlten Bereich hinein gemessen worden, bis die unterkühlte Substanz schlagartig erstarrte. Auch im instabilen Bereich treten keine erhöhten Viskositäten auf.

An cyclischen Verbindungen wurde schließlich

d) der Einfluß des Bindungscharakters und der Ringgröße

geprüft, indem entsprechende Substanzen mit fünf, sechs und acht Kohlenstoffatomen im Ring miteinander verglichen werden. Um den Einfluß des Bindungscharakters zu klären, wurden Cyclohexan, Benzol, Cyclooctan und Cyclooctatetraen untersucht. Die Normaldichten und Viskositäten sind in Tabelle 5, die Druckabhängigkeiten in Abb. 6 wiedergegeben.

Zu beachten ist, daß Cyclooctatetraen einen anderen Bindungscharakter hat als Benzol mit der für Aromaten charakteristischen Sechsergruppe von π Elektronen. Der in Abb. 6 oben eingezeichnete Achtring ist sicher nicht eben, jedoch werden außer dieser noch zwei andere Strukturen angegeben, die eventuell mit der ersten im Gleichgewicht stehen [4].

Eine Viskositätsmessung mit dem UBBELOHDEVISKOSIMETER erwies sich als vollkommen unmöglich, da Cyclooctatetraen an der Luft und auch bei Einstrahlung von ultravioletttem

Licht nicht beständig ist. Die Substanz zerfällt nach I. TANAKA und M. OKUDA [5] bei UV-Einstrahlung in Benzol und Acetylen.

Wegen der Schwierigkeiten wurden die Normalviskositäten mit dem in II beschriebenen Kapillarviskosimeter und mit HOEPLERVISKOSIMETER gemessen. Die Messung unter Druck machten dagegen keinerlei Schwierigkeiten¹.

Wie Tabelle 5 zeigt, sind bei Atmosphärendruck die Dichten der gesättigten Substanzen kleiner, die Viskositäten größer als bei den entsprechenden ungesättigten Substanzen. Die Druckabhängigkeit der Viskosität (Abb. 6) ist trotz des verschiedenartigen Bin-

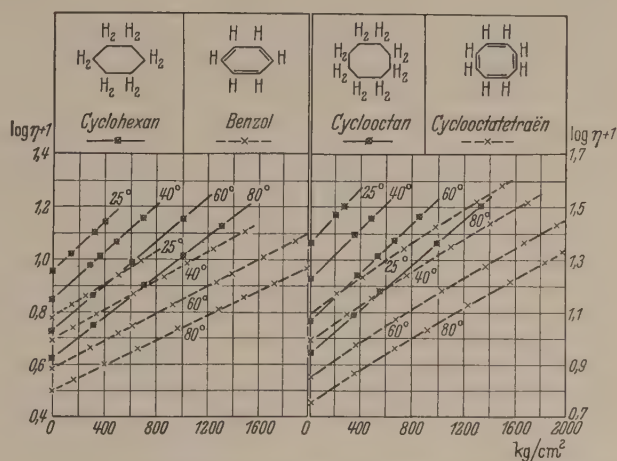


Abb. 6. Das Viskositäts-Druckverhalten gesättigter und ungesättigter Ringverbindungen.

dungscharakters in beiden Fällen bei den ungesättigten Substanzen viel kleiner als bei den gesättigten Substanzen. Auch bei den Doppelringen Dekalin, Tetralin findet man entsprechend bei Dekalin eine wesentlich größere Druckabhängigkeit der Viskosität als bei Tetralin.

Um den Einfluß der Ringgröße zu klären, wurden schließlich Substanzen mit fünf und entsprechende Substanzen mit sechs Atomen im Ring miteinander verglichen. (Tabelle 6). Bei Atmosphärendruck haben die Substanzen mit sechs Atomen im Ring zwar meist kleinere Dichten aber größere Viskositäten als die entsprechenden Substanzen mit fünf Ringatomen.

In der Druckabhängigkeit der Viskosität treten zwischen den beiden Substanzgruppen wieder außerordentlich starke Unterschiede auf. Die Substanzen mit sechs Atomen im Ring haben durchweg eine viel größere Druckabhängigkeit der Viskosität als die Substanzen mit fünf Atomen im Ring. Eine besonders starke Abhängigkeit vom Druck und von der

¹ Herr Prof. Dr. W. REPPE, Ludwigshafen, stellte freundlicherweise die Substanz zur Verfügung.

Tabelle 5. Dichte und Viskosität cyclischer Verbindungen bei Normaldruck.

°C	Cyclohexan		Benzol		Cyclooctan		Cyclooctatetraen	
	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [cP]
20	0,7787	0,979	0,8791	0,652	0,8367	2,560	0,9192	1,367
25	0,7739	0,896	0,8736	0,606	0,8326	2,290	0,9145	1,248
30	0,7691	0,825	0,8682	0,564	0,8284	2,050	0,9099	1,147
40	0,7596	0,702	0,8573	0,495	0,8202	1,675	0,9006	0,978
50	0,7499	0,606	0,8464	0,439	0,8120	1,385	0,8912	0,833
60	0,7402	0,527	0,8355	0,392	0,8040	1,169	0,8822	0,722
70	0,7304	0,465	0,8246	0,351	0,7956	0,999	0,8734	0,638
80	0,7206	0,419	—	—	0,7872	0,866	0,8644	0,568

Tabelle 6. Dichte und Viskosität sauerstoffhaltiger Ringverbindungen bei Normaldruck.

° C	Tetrahydrofuran		Cyclopentanon		Cyclopentanol	
	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [c P]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [c P]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [c P]
20	0,8886	0,486	0,9495	1,149	0,9472	11,80
25	0,8829	0,453	0,9444	1,066	0,9431	9,60
30	0,8771	0,428	0,9394	0,989	0,9389	7,93
40	0,8658	0,389	0,9295	0,859	0,9306	5,55
50	0,8545	0,358	0,9199	0,758	0,9222	4,00
60	0,8431	0,328	0,9103	0,674	0,9137	2,94
70	0,8317	0,302	0,9007	0,603	0,9050	2,22
80	0,8204	0,280	0,8914	0,543	0,8963	1,74
90	—	—	0,8819	0,490	—	—

	Tetrahydropyran		Cyclohexanon		Cyclohexanol	
	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [c P]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [c P]	$d_{t/4}$ [g cm ⁻³]	η [c P]
20	0,8829	0,875	0,9466	2,233	—	fest
25	0,8779	0,816	0,9421	2,007	0,9455	56,5
30	0,8728	0,761	0,9377	1,818	0,9416	41,5
40	0,8630	0,663	0,9286	1,513	0,9336	22,7
50	0,8531	0,583	0,9197	1,275	0,9256	13,36
60	0,8433	0,515	0,9105	1,091	0,9174	8,35
70	0,8334	0,461	0,9014	0,946	0,9089	5,48
80	0,8235	0,416	0,8924	0,828	0,9003	3,73

Temperatur finden wir erneut bei den Alkoholen, deren Isothermen auch wieder besonders stark gekrümmt sind.

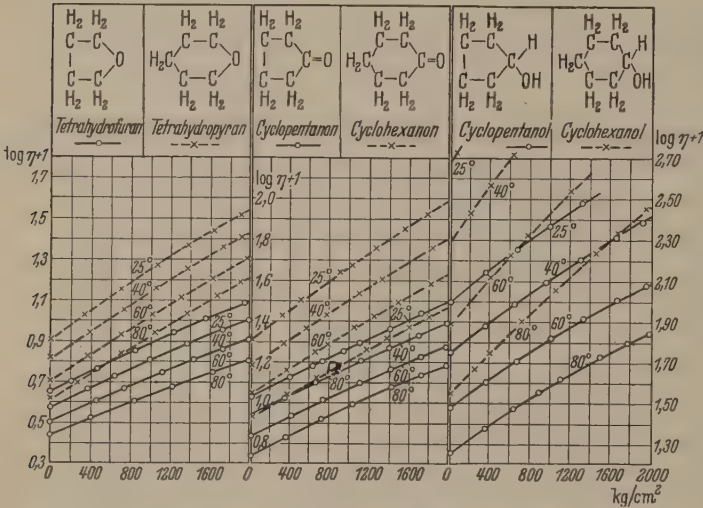


Abb. 7. Das Viskositäts-Druckverhalten sauerstoffhaltiger cyclischer Verbindungen in Abhängigkeit von der Ringgröße.

3. Auswertung.

Von allen bisher untersuchten physikalischen Eigenschaften zeigt die Viskosität die weitaus größte Abhängigkeit vom Druck. Unter dem Einfluß von einigen tausend Atmosphären ändern sich bei einer normalen Flüssigkeit die Dichte, die Molwärme und die Molpolarisation (bei Dipolsubstanzen) maximal um 20 bis 30 Prozent; die Wärmeleitung ändert sich im Höchstfall um etwa 100 Prozent. Die Viskosität wächst dagegen in demselben Druckbereich bei einfachen Substanzen um Faktoren zwischen 3 und 100, bei ölartigen Substanzen um Faktoren bis zu einigen Tausend.

Die starke Druckabhängigkeit und vor allem die gezeigten großen Unterschiede zwischen den einzelnen

Substanzen lassen sich — trotz vieler theoretischer Arbeiten auf dem Gebiet [6] — noch nicht vorausberechnen, da die maßgebliche räumliche Struktur des Moleküls in der Theorie nur sehr schwer berücksichtigt werden kann. Es sollen im folgenden deshalb auch nur einige Vergleiche mit anderen Zustandsgrößen durchgeführt werden, um eventuell Möglichkeiten für rohe Abschätzungen des Viskositäts-Druckverhaltens zu bekommen.

a) Da die zwischenmolekularen Kräfte von Polarisierbarkeiten, Dipolmomenten und molekularen Abständen bestimmt sind, sei der eventuelle Einfluß dieser Größen auf den Druckkoeffizienten am Beispiel der ersten drei Gruppen diskutiert.

In der ersten Gruppe (Decyl-, Isodecyl-, Undecyl-Alkohol) sind die Dipolmomente der drei Substanzen fast gleichgroß. Auch die Polarisierbarkeit ändert sich nur wenig von Substanz zu Substanz. Der Druckkoeffizient der Viskosität hat dagegen bei Isodecanol einen besonders großen Wert.

In der zweiten und dritten Meßreihe fanden wir ganz analoge Verhältnisse bei isomeren Butylchloriden und Butylalkoholen. Die besonders großen Druckkoeffizienten scheinen auch hier weder durch die Dipolmomente noch durch Associationen hervorgerufen zu sein.

Ein einfacher direkter Zusammenhang mit der Siedetemperatur (Symmetrie der Ladungsverteilung, Trägheitsmomente, Polarisierbarkeiten) und dem Flüssigkeitsintervall $T_{kr} - T_L$ ist ebenfalls nicht zu erkennen.

b) Interessanter ist der Einfluß der Dichte und Kompressibilität. Trägt man die Normalviskositäten der Decyl- und Undecyl-Alkohole in einem Viskositäts-Dichte Diagramm auf, so erhält man im Gegensatz zum Viskositäts-Temperatur-Diagramm fast zusammenfallende Kurven. Die bei Atmosphärendruck gemessene Viskosität dieser Alkohole ist offenbar im wesentlichen durch die Dichte gegeben.

Dasselbe könnte nun auch für die komprimierten Substanzen gelten, dann müßte jedoch Isodecanol eine extrem große Kompressibilität besitzen. — Die Kompressibilitäten wurden mit der früher beschriebenen Apparatur [1] bestimmt. (Tabelle 7.) Die Messungen ergeben für Isodecanol zwar eine (um 15 bis 22 Prozent) höhere, stärker temperatur- und druck-abhängige Kompressibilität, die Unterschiede reichen aber bei weitem nicht aus, um auch unter Druck im Viskositäts-Dichte-Diagramm für beide Substanzen identische Kurven zu geben. Dem Einfluß der Packungsdichte ist eine

Tabelle 7. p - v - T Daten zweier isomerer Alkohole. Dichten in [g · cm⁻³].

kg/cm ²	n-Decylalkohol				Isodecylalkohol			
	25°	40°	60°	80°	25°	40°	60°	80°
0	0,8269	0,8168	0,8027	0,7881	0,8211	0,8089	0,7926	0,7762
200	0,8352	0,8256	0,8132	0,7996	0,8309	0,8196	0,8060	0,7901
400	0,8437	0,8347	0,8241	0,8113	0,8399	0,8299	0,8173	0,8038
600	0,8517	0,8433	0,8338	0,8213	0,8480	0,8393	0,8282	0,8160
800	0,8593	0,8514	0,8422	0,8302	0,8558	0,8476	0,8376	0,8259
1000	—	0,8589	0,8495	0,8382	0,8631	0,8552	0,8455	0,8347
1200	—	—	0,8566	0,8457	0,8700	0,8624	0,8531	0,8432
1400	—	—	—	0,8525	0,8759	0,8689	0,8600	0,8502
1600	—	—	—	—	0,8814	0,8746	0,8662	0,8571
1800	—	—	—	—	0,8867	0,8804	0,8719	0,8631
2000	—	—	—	—	0,8920	0,8860	0,8774	0,8688

echte Temperaturabhängigkeit überlagert. Es ergibt sich aus der Kompressibilität und dem Viskositäts-Temperaturverhalten nur eine obere Grenze für den Druckkoeffizienten.

c) Schließlich sei noch ein eventueller Zusammenhang mit der Schmelzkurve erwähnt. Aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität ergibt sich nach GUZMAN, WARD, EYRING u. a. [6] wegen:

$$\eta = C \exp (E_{\text{Akt}} / RT)$$

die Aktivierungsenergie E_{Akt} des viskosen Flusses. Im einfachsten Fall ist:

$$E_{\text{Akt}} = R d (\ln \eta) / d(1/T) .$$

WARD diskutiert einen Zusammenhang der Aktivierungsenergie mit der Schmelzwärme, EYRING auf Grund der Löchertheorie einen Zusammenhang mit der Verdampfungswärme. — Die experimentell ermittelten Aktivierungsenergien betragen ein Drittel bis ein Viertel der Verdampfungswärme (Tabelle 8). Sie liegen der Schmelzwärme näher als der Verdampfungswärme und hängen von Associationen und vom Nahordnungszustand der Flüssigkeit ab.

In den Druckkoeffizienten α der Beziehung $\eta_p = \eta_0 \exp (\alpha p)$ geht dagegen vorteilhafter Weise nicht mehr die Aktivierungsenergie selbst sondern nur noch ihre Änderung mit dem Druck ein:

$$\alpha = \frac{1}{\eta_p} \left(\frac{\partial \eta_p}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial E_{\text{Akt}}}{\partial p} \right)_T .$$

Das ist günstig, da sich der Associationszustand mit dem Druck nur wenig, mit der Temperatur aber stark ändert. — A. BONDI [7] behandelt das Viskositäts-Druckverhalten in dieser Weise und kommt zu dem Schluß, daß die Summe aus dem Druckkoeffizienten der Viskosität (αRT) und dem Volumensprung am Schmelzpunkt ein fester nur vom Gittertypus ab-

hängiger Bruchteil des Molvolumens ist. Gerade der Druckkoeffizient der Viskosität, der bis zur Verfestigung der Substanz konstant bleibt, scheint eher einen Zusammenhang mit dem Schmelz- als mit dem Verdampfungsvorgang anzudeuten.

Um einen systematischen Vergleich mit Daten der Schmelzkurve durchführen zu können und eine Vorstellung von der Größenordnung der auftretenden Energien zu bekommen, sind in Tabelle 8 die Daten für 20 Substanzen zusammengestellt worden. Die Auswahl der Substanzen ist allerdings sehr beschränkt, da nur für wenige Verbindungen die Schmelzdaten unter Druck bekannt sind, und die in Frage kommenden Parameter z. T. recht große Ungenauigkeiten aufweisen. Trotzdem dürfte die Tabelle für eine erste rohe Übersicht von Interesse sein.

Die ersten drei Spalten enthalten die Schmelz- und Verdampfungs-Enthalpien sowie die aus dem η - T Verhalten berechneten Aktivierungsenergien, die vierte Spalte den Faktor E_{Akt}/λ_g . Bemerkenswert ist, daß der Faktor bei Benzol, Nitrobenzol, m-Nitrotoluol, Dioxan, Chlorbenzol, Aether und Quecksilber praktisch gleich eins ist. Der Faktor λ_v/E_{Akt} liegt dagegen bei Werten zwischen 1,5 und 4,5; nur bei Cyclohexanol wird er annähernd gleich eins.

In der fünften Spalte ist $(dU/dV)_T = T (dp/dT)_V - p$ der „innere Druck“, in der nächsten Spalte der Anstieg der Schmelzkurve $1/T(dT/dp_s)$ und in der letzten Spalte schließlich der Druckkoeffizient α eingetragen.

Der Tabelle können wir zunächst die Größenordnungen der maßgeblichen Energien entnehmen. Sie sind:

$$E_{\text{Akt}} = 2 \dots 7 \text{ (kcal/Mol)}$$

$$RT = 0,6 \text{ (kcal/Mol)}$$

$$\frac{dE_{\text{Akt}}}{dp} = \alpha RT = 0,2 \dots 1 \cdot 10^3 \text{ (kcal/Mol atm)}$$

d. h. die Aktivierungsenergie liegt zwischen 3 und $12 RT$.

Es sind rund 600 bis 3000 atm erforderlich, um die Aktivierungsenergie um RT zu erhöhen und es wären etwa 2000 bis 30 000 atm notwendig, um sie zu verdoppeln.

Die $\eta(p)$ - und $\eta(T)$ -Abhängigkeiten brauchen nach den obigen Definitionen nicht unbedingt in einem einfachen Verhältnis zueinander zu stehen. Das zeigten z. B. unsere Messungen an Aminen und ebenso ein Vergleich der Spalten 3 und 7 der Tabelle 8. Dagegen scheint tatsächlich eine gewisse Parallelität zwischen α und dem inneren Druck oder dem Anstieg der Schmelzkurve vorhanden zu sein. α ist etwa eine Zehnerpotenz größer als $\frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dp_s} \right)$.

gleiches wir die in der Tabelle angedeuteten vier Bereiche miteinander, so finden wir:

1. Bereich:

$$\frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dp_s} \right) \text{ 1,7 bis } 1,1 \cdot 10^{-4};$$

$$\alpha \text{ über } 1 \cdot 10^{-3}$$

Tabelle 8. Vergleich des Druckkoeffizienten mit charakteristischen Daten der Schmelz- und Verdampfungs-Kurve.

Substanz	Enthalpie in [kcal/Mol]		E_{Akt} [kcal/Mol]	$\frac{E_{\text{Akt}}}{\lambda_g}$	π [atm]	$\frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dp_s} \right) \cdot 10^4$ [atm ⁻¹]	$\alpha_{30} \cdot 10^3$ [atm ⁻¹]
	λ_g	λ_v					
Octamethylcyclotetrasiloxan			3,48			1,66	1,42
Cyclohexan	0,62	7,81	2,89	4,67		1,65	1,07
Tert. Butylchlorid			2,48			1,57	1,02
Cyclohexanol	0,43	10,87	10,3	24,3		1,17	1,70
Tert. Butylalkohol	1,62	10,9	7,72	4,77		1,10	1,82
Tetrachlorkohlenstoff	0,58	7,97	2,47	4,27	3640	1,08	0,81*
Benzol	2,35	8,08	2,43	1,03	4050	0,89	0,80
Cyclopentanol			6,50			1,00	0,77
p-Xylol	4,04	8,60	2,12	0,52		0,97	0,76*
Anilin	2,52	9,71	4,75	1,88	6300	0,69	0,72*
Nitrobenzol	2,89	11,7	2,87	1,0	4600	0,71	0,61
m-Nitrotoluol	3,27	11,9	3,19	0,98		0,72	0,65
Chlorbenzol	1,80	8,73	2,09	1,16		0,59	0,55
1,4 Dioxan	3,01	7,59	2,91	0,97		0,39	0,58
Aceton	1,37	7,71	1,69	1,23	5700	0,44	0,43*
Aethylaether	1,80	6,50	1,89	1,05	3000	0,24	0,41*
Aethylalkohol	1,10	10,3	2,34	2,13	3100	0,20	0,42*
Methylalkohol	0,66	8,9	1,84	2,79	14400		0,33*
Quecksilber	0,56	14,2	0,6	1,07	13300	0,17	0,02*
Wasser	1,44	9,73	3,05	2,12	19800	0,21	0,01

* Die Werte sind aus Messungen von Bridgman berechnet worden.

2. Bereich: $\frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dp_s} \right)$ 1,1 bis $0,6 \cdot 10^{-4}$; α 0,8 bis $0,6 \cdot 10^{-3}$
 3. Bereich: „ 0,6 bis $0,4 \cdot 10^{-4}$; α 0,6 bis $0,4 \cdot 10^{-3}$
 4. Bereich: „ 0,3 bis $0,1 \cdot 10^{-4}$; α 0,4 bis $0,01 \cdot 10^{-3}$

Die Werte (dT/dp_s) von Cyclopentanol, Aethyläther und Methylalkohol sind geschätzt, weil die Schmelzkurven nicht genau bekannt sind. Der Wert für Wasser wurde aus der Schmelzkurve oberhalb von 2000 atm entnommen, da die Schmelzkurve im Anfangsgebiet fällt, (dT/dp_s) also negativ ist. Eine ähnliche Anomalie zeigt nach den Messungen von BRIDGMAN aber auch die Viskosität. Sie nimmt ebenfalls bei 0°C zunächst bis etwa 1000 atm ab, so daß auch α im Anfangsgebiet einen negativen Wert bekommt.

Bei genauerer Diskussion sollte natürlich auch die Temperaturabhängigkeit von α etwa durch $\alpha = c/T + b$ berücksichtigt werden, doch sind die Unterlagen hierfür noch nicht ausreichend. Es müßten zunächst noch weitere Schmelzkurven und p - v - T Daten in Frage kommender Substanzen aufgenommen werden, was eventuell in einer weiteren Arbeit geschehen soll.

Zusammenfassung.

Es wird ein neues Kugelfallviskosimeter für hohe Drucke beschrieben, mit dem Viskositäten bis herab zu 0,5 cP bei Drucken bis 2000 atm gemessen werden können. Der Fallkörper wird magnetisch in die Ausgangslage zurückgebracht und die Fallbewegung durch die Verstimmung eines Schwingungskreises registriert. Durch die Verwendung abgeschlossener Glaseinsätze bleibt die Substanz frei von Staub und Verunreinigungen.

Um typische Zusammenhänge zwischen Molekülstruktur und Druckabhängigkeit der Viskosität aufzuzeigen, werden sechs Meßreihen aufgestellt:

Die erste (n-Decyl-, Isodecyl-, n-Undecyl-Alkohol) läßt eine starke Erhöhung der Druckabhängigkeit durch eine Verzweigung erkennen.

Die zweite Meßreihe (n. Butyl-, sek. n. Butyl-, prim. Isobutyl-, tert. Butyl-Chlorid) zeigt eine besonders starke Erhöhung des Druckkoeffizienten erst bei dem tertiären Butylchlorid.

In der dritten Meßreihe wird das Analoge nur in viel stärkerem Maße bei den entsprechenden isomeren Butylalkoholen nachgewiesen. Danach sind weder die Dipolmomente noch Associationen für die starke Erhöhung des Druckkoeffizienten maßgebend.

In der vierten Meßreihe wurden Aethyl- und Aethanolamine sowie Morphin untersucht. Bei allen Substanzen ergab sich trotz sehr verschiedener Temperaturabhängigkeiten und sehr verschiedener Absolutwerte der Viskosität ein fast gleichgroßer Druckkoeffizient.

In der fünften Meßreihe wurden gesättigte und ungesättigte cyclische Substanzen mit 6 und 8 C-Atomen im Ring miteinander verglichen (Cyclohexan, Benzol; Cyclooctan, Cyclooctatetraen). Die gesättigten Substanzen haben in beiden Fällen den weitaus größeren Druckkoeffizienten.

Die sechste Meßreihe stellt Substanzen mit 5 und 6 Atomen im Ring (Tetrahydro-furan und -pyran; Cyclopentanon und -hexanon; Cyclopentanol und -hexanol) gegenüber, wobei die Substanzen mit 6 Ringatomen stets die größere Druckabhängigkeit aufweisen.

In der folgenden Diskussion werden eigene Kompressibilitätsmessungen an Decyl- und Isodecyl-Alkohol wiedergegeben und gezeigt, daß in einem Viskositäts-Dichtediagramm zwar die Normalviskositäten, nicht aber die unter Druck gemessenen Werte für beide Substanzen identische Kurven ergeben. — An Hand einer Tabelle (20 Substanzen) wird schließlich gezeigt, daß ein roher Zusammenhang zwischen dem Viskositäts-Druckkoeffizienten und dem Anstieg der Schmelzkurve (dT/dp_s) erkennbar ist. Weiteres Material und eine nähere Nachprüfung soll in einer späteren Arbeit gebracht werden.

Abschließend sei auch an dieser Stelle dem „Fonds der Chemie“, Düsseldorf, sowie Herrn Prof. Dr. O. BAYER, Leverkusen, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit gedankt. Mein weiterer Dank gilt dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. Gg. R. SCHULTZE für sein starkes förderndes Interesse.

Literatur: [1] Teil I und II: Z. angew. Phys. 4, 201, 203 (1952). — [2] BRIDGMAN, P. W.: Proc. Am. Ac. 61, 57 (1926); Phys. Rev. 37, 638 (1931); VAN WIJK, W. R. und W. A. SEEDER: Physica 4, 1073 (1937); 6, 129 (1939); Dow, R. B., M. R. FENSKE und H. E. MORGAN: Ind. eng. Chem. 29, 1078 (1937); FRITZ, W. und W. WEBER: Angew. Chem. B 19, 123 (1947); LAZARRE, F.: J. phys. Rad. 11, 52 D (1950); BRADBURY, D., MN. MARK und R. V. KLEINSCHMIDT: Trans. A. S. M. E. 667 (1951); MASON, D. M., O. W. WILCOX und B. H. SAGE: J. phys. Chem. 56, 1008 (1952); LUNDBERG Sven: J. Inst. Petrol. 40, 104 (1954). — [3] KUSS, E.: Naturw. 33, 312 (1946); Erdöl u. Kohle 6, 266 (1953). — [4] HÜCKEL, W.: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1949; Bd. I 521; REPPE, W.: Chemie und Technik der Acetylen Druckreaktionen, Verlag Chemie, Weinheim 60 (1951). — [5] TANAKA, J. und M. OKUDA: J. chem. Phys. 22, 1780 (1954). — [6] Theoretische Arbeiten hierzu: EYRING, H.: J. chem. Phys. 4, 283 (1936); 5, 726, 896 (1937); J. appl. Phys. 12, 669 (1941); FRENKEL, J.: Kinetic theory of liquids, Oxford, University Press 1947, S. 191 ff.; GREEN, H. S.: The molecular theory of fluids, North-Holland publishing Comp. Amsterdam 1952 S. 135 ff.; ANDRADE, E. N. da C.: Phil. Mag. 17, 497, 698 (1934); DIENES, G. J.: J. appl. Phys. 24, 779 (1953); MOORE, R. J., P. GIBBS und H. EYRING: J. phys. Chem. 57, 172 (1953); GRUNBERG, L.: Proc. 2. int. congr. rheology 437 (1954). — [7] BONDI, A.: J. chem. Phys. 15, 527 (1947); 19, 128 (1951).

Dr. EDUARD KUSS, Institut für Erdölforschung, Hannover, Am kleinen Felde 12.

Über die Härte der Glasoberfläche.

Von E. BRÜCHE und G. SCHIMMEL.

Mit 16 Textabbildungen.

(Eingegangen am 3. März 1955.)

Daß ein härterer Körper den weicheren zu ritzen vermag, ist die Grundlage der Härte-Definition und gab durch die Aufstellung der MOHSSchen Skale die erste Möglichkeit, Angaben über die Härte von Stoffen zu machen.

Das Ritzen des weicheren Stoffes durch den härteren erlaubt bei Verfeinerung der Methode auch das

Festlegen von Nachrichten etwa durch einen Griffel auf einer Wachstafel, wie es im Altertum üblich war. Diese Methode ist im Laufe der Jahrhunderte weiter verfeinert worden und bereits um 1850 hat, worauf BARDI und GRODZINSKI [1] hingewiesen haben, der Mechaniker POMENT äußerst feine Schriften auf Metall und Glas graviert. Er benutze dabei zur Verkleinerung

der Schriften einen Storchschnabel. WEBB, PETERS und McEWEN haben die Kunst der Übertragung kleiner Schriften durch Ritzten von Glas mit seiner feinen, glatten Oberfläche weiter verbessert. Höchste Feinheit erreichte in neuer Zeit SEELIGER [2], der seine Schriften elektronenmikroskopisch abbilden mußte, um sie überhaupt scharf reproduzieren zu können, und der aus seinen Untersuchungen Schlüsse auf die Veränderung der zu elektronenmikroskopischen Präparaten erforderlichen Abdruckfolien zog. Auch SMEKAL [3] und seine Mitarbeiter sind hier hervorzuheben, die derartige Ritzversuche zu Schlüssen über die physikochemische Struktur des Glases verwendeten.

Die Verfasser [4] haben die SEELIGERSche Methode verfeinert und haben, indem sie an den Ausgangspunkt der Entwicklung zurückkehrten, versucht, sie zu quantitativen Messungen über die Härte im Mikrogebiet zu benutzen. Sie ritzten mit einer Diamantspitze Glasflächen unter gewählten Schreibkräften, maßen die Ritzspurbreite und ermittelten auf diese Weise den Zusammenhang zwischen Ritzspurbreite und Schreibkraft. Das geschah in jenem Bereich, in dem das Glas unter Wirkung von großen Flächendrücken plastisch ausweicht und sich, wie es SMEKAL [3] gezeigt hat, noch keine Risse und Absplittungs-Erscheinungen zeigen, wenn nur die Kräfte klein genug gewählt werden.

Die Messungen erfolgten an einem zufällig vorhandenen Glas mit einer alten Oberflächenschicht. Sie sind inzwischen auf frischere Gläser ausgedehnt worden, wobei sich merkliche Unterschiede zu den ersten Untersuchungen an gealtertem Glas ergeben haben.

Im folgenden seien diese Unterschiede Gegenstand der Untersuchung, wobei angestrebt sei, Aussagen über die Härte der Oberflächen-Schicht zu machen. Dabei mögen die Untersuchungen — im Gegensatz zu dem tatsächlichen Ablauf der Arbeit — an frischem Glas begonnen werden. Dann erst soll der Fall eines Glases mit stark gealterter Oberflächenschicht nochmals betrachtet werden, das als ungewöhnlicher Sonderfall erscheint, da wir nicht wissen, wie weit es sich hier um eine für gealterte Gläser typische Erscheinung handelt.

1. Apparatur und Durchführung der Messungen.

In der früheren Arbeit [4] ist die benutzte Apparatur dargestellt worden, bei der eine Diamantspitze unter meßbarem Andruck über die Glasoberfläche geführt werden kann. Die Bewegung des Diamanten zur Glasoberfläche wird durch den Apparat z. B. im Verhältnis 2000:1 verkleinert, ein Verhältnis, das sich für die Untersuchungen als besonders günstig erwiesen hat. Bei dem Andruck des Diamanten mit Kräften bis etwa 1 p und bei der Bewegung von Fläche und Diamant zueinander treten Drucke von Größenordnung $500 \text{ kp/mm}^2 = 500 \text{ mp}/\mu^2$ auf, unter denen das Glas plastisch deformiert wird und ohne Bildung von Rissen und Sprüngen ausweicht.

Der Diamant wurde zu einer dreiseitigen Pyramide geschliffen, deren zwischen den Kanten gemessener Spitzenwinkel $\sim 100^\circ$ betrug (Abb. 1b). Er unter-

scheidet sich damit von dem vierseitigen VICKERS-Diamanten¹, den man dem natürlichen Aufbau des Gitters anzupassen sucht (Abb. 1a).

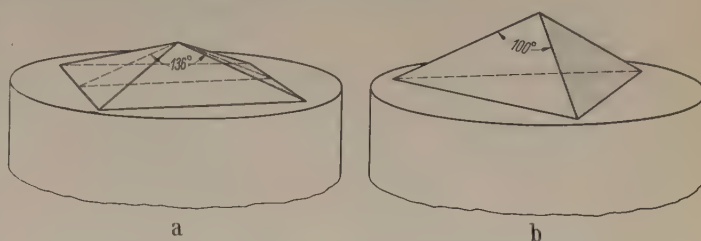


Abb. 1. Schreibdiamanten. a) VICKERS-Diamant, vierseitig, mit 136° Winkel zwischen den gegenüberliegenden Flächen gemessen; b) Der verwendete Diamant, dreiseitig, mit 100° Winkel auf der Fläche gemessen.

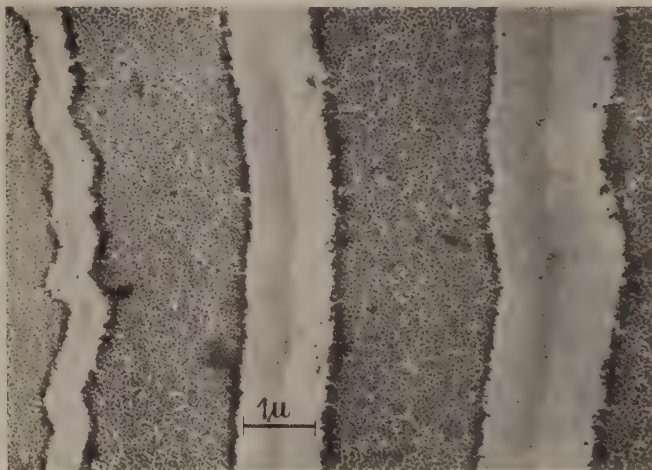


Abb. 2. Schreibspuren auf einer mit Zinn bedampften Glasfläche (I) bei $P = 10 \text{ mp}$, 200 mp , 300 mp Schreibkraft. Vergrößerung 9500fach.



Abb. 3. Schreibspuren auf Tröpfchenschicht. An der oberen Ritzspur ist der Rand freigewischt. $V = 7000$ fach.

Die Breite der Ritzspuren wurden nach dem Lackabdruck-Verfahren mit dem Elektronenmikroskop unter Vermittlung photographischer Fixierung des

¹ Die vierseitige VICKERS-Pyramide ist nach SMEKAL [5] für Untersuchungen über Mikroplastik und Reibungsverhältnisse besonders geeignet, da sich erlaubt, je nach Stellung der Pyramide zur Bewegungsrichtung Flächen- oder Kantenreibung einzustellen usw. Für unsere Absicht, mit geschriebenen Kurven zu arbeiten, schien aus dem gleichen Grunde die Wahl einer ausgleichenden spitzen dreiseitigen Pyramide oder eines Kegels geeigneter. Davon, daß auch VICKERS-Spitzen von Dachkantenlängen in der Größenordnung $0,1 \mu$, unter glücklichen Umständen hergestellt werden können, haben wir uns inzwischen durch Besuch bei der Diamantschleiferei WINTER-Hamburg und durch elektronenmikroskopische Abbildung solcher Spitzen überzeugt.

Bildes ausgemessen. Zwischen der Breite s des Striches und der Tiefe t der Spur besteht annähernd der Zusammenhang $s = 3,3 t$. Dieser Wert ergibt sich als mittlerer Wert und unter Berücksichtigung der Abflachung aus den Daten des benutzten Diamanten sowie seiner verschiedenen Lage beim Schreiben.

Bei dem erwähnten älteren Glas wurde wegen der sonderbaren dort aufgetretenen Erscheinungen besonders großer Wert auf möglichst sichere Festlegung der Spurbreite gelegt. Dazu erwies sich das vorherige Aufdampfen eines Metallbelags als zweckmäßig, dessen Einzelkugeln von 30–50 $m\mu$ Durchmesser jedoch noch nicht zu einer einheitlichen Schicht vereinigt waren. Abb. 2 zeigt die elektronenmikroskopische Aufnahme einer derartig präparierten Oberfläche mit Ritzspuren. Bei dem Abdruck sind die Zinnkugeln an der Präparationsfolie hängen geblieben. Um die Struktur der Spuren deutlich zu machen, ist der Abdruck durch Schrägbedampfen mit Kupfer kontrastreicher gemacht. Man erkennt auf dem Bild die Zinnkugeln, die Furche und den Schatten am Rande zusammengeschobenen Kugeln. Daß die Rand-

kante mit der Grenze des belegten Gebiets zusammenfällt, zeigt Abb. 3, bei der an einer Stelle durch unbekannte Umstände die Kugeln fortgeschoben worden sind, und sich der Rand dort als Bedampfungskante auf dem Glase markiert. Ein weißer Strich an einer scharfen Kante kann ein Riß in der Folie sein. Auch sonst ist bei der Ausmessung der Aufnahmen manches zu beachten¹.

2. Ritzspuren bei frischem Glas.

Als „frisches Glas“ standen zwei Glasproben zur Verfügung:

Spiegelglas von der Tafelglas AG aus dem Werk Grünplan (Glas I). Das Glas war am 20. 3. 54 hergestellt worden; die hier benutzten Schreibspuren stammen vom 3. 6. 54. Die untersuchte Glasoberfläche war demnach $2\frac{1}{2}$ Monate alt.

¹ Speziell bei Abb. 2 sind die Ritzspuren übermäßig breit, ohne daß ein überzeugender Grund dafür angegeben werden kann.

Alkali-Kalk-Glas, das von dem Max-Planck-Institut für Silikat-Forschung in Würzburg zur Verfügung gestellt worden war (Glas II). Dieses Glas war kurz vor dem Versuch zerbrochen worden. Die Untersuchung, die an der Fläche eines frischen Splitters durchgeführt wurde, war wegen der Gestalt des Splitters mit einigen Schwierigkeiten verbunden, weswegen den Werten nur geringe Genauigkeit zukommt.

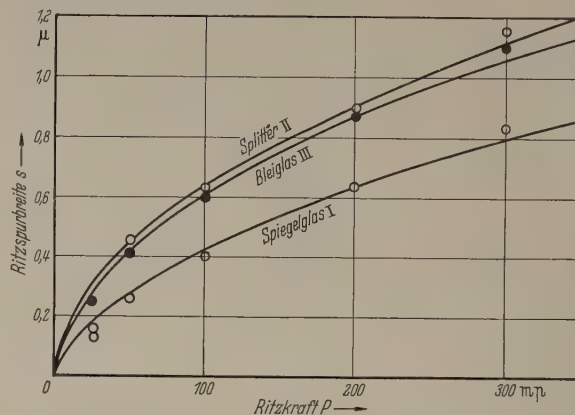


Abb. 5. Ritzspurbreite s in Abhängigkeit von der Ritzkraft P für die drei Gläser (I), (II) und (III).

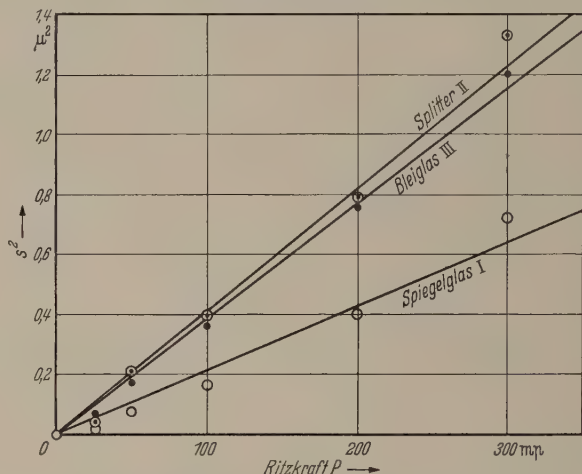


Abb. 6. Auftragung der Versuchswerte von Abb. 5. Quadrat der Ritzspurbreite s^2 in Abhängigkeit von der Ritzkraft P .

Es stand ein drittes Glas zur Verfügung (Glas III), das allerdings schon einige Jahre alt war. Es war ein *Blei-Glas*, das in Gestalt eines Bechers von der Glas-schleiferei Kasper zur Verfügung gestellt worden war. Von diesem Glas sind in Abb. 4 Ritzspuren wiedergegeben. Es sind zufällig zwei Systeme von Kreis-spuren beim Schreiben übereinander geraten.

Die Analysen der drei Glasproben und des früher bereits untersuchten „alten“ *Alkali-Glases* (Glas IV) sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Zusammensetzung der untersuchten Gläser.

	Glasart	Herkunft	Analyse	Oxyde von											
				Si	Na	K	Ca	Pb	Ba	Mg	Sb	Al	Fe	S	Mn
I	Industrie-Spiegelglas	Tafelglas AG		69	9	8	10	—	3	—	1	—	—	—	—
II	Versuchsglas-Splitter	MPI		74	15	4	5	—	—	$\frac{1}{10}$	—	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{4}{10}$	—
III	Bleiglas eines Bechers	Fa. Kasper	MPI	61	2	12	$\frac{1}{5}$	21	3	—	—	—	—	$\frac{2}{10}$	1
IV	Objektträgerglas, alt	?	Labor W. A. Kall, Ettlingen	73	13	$\frac{1}{2}$	9	—	—	3	—	1	$\frac{2}{10}$	$\frac{3}{10}$	$\frac{1}{10}$

Die Messungen für die drei jüngeren Gläser I bis III sind in Abb. 5 aufgetragen. Es zeigt sich, daß sich ansteigende Kurven für die Ritzspurbreite s über der Schreibkraft P ergeben, die an Parabeln erinnern.

Die Vermutung liegt nahe, daß die Kurven in erster Näherung als Parabeln angesehen werden dürfen, d. h. daß die Größe P/s^2 konstant ist. Es würde das bedeuten, daß — wie beim Eindruck einer VICKERS-Pyramide — der Eindruck stets so groß wird, daß die Berührungsfläche den gleichen Druck zwischen Diamant und Material ergibt. Die dazu erforderliche Verformung des Materials tritt auf, wenn sich, wie es die BOWDENSchen Untersuchungen bei Metallen gezeigt haben, zwei Körper berühren [6].

In Abb. 6 sind die s^2 -Werte über P aufgetragen. Es ergeben sich in erster Näherung Gerade, d. h. P/s^2 ist konstant. Bei der Wertung dieses Ergebnisses ist noch zu bedenken, daß wir es bei den Ritzspuren nicht mit einem statischen Eindruck zu tun haben, sondern einer Furchung, bei der zumindest der freie Bezirk hinter dem fortschreitenden Werkzeug keinen Anteil zu dem Widerstand liefert. Daher sind Abweichungen von dem quadratischen Zusammenhang an sich durchaus verständlich, zumal die Gestalt des Diamanten und seine zur Bewegungsrichtung im Prinzip eine Rolle spielen wird¹.

Um eine genauere Kenntnis des Charakters der ansteigenden Kurven zu erhalten, wurden die Punkte in ein doppelt logarithmisches Diagramm eingetragen. Es sei die Beziehung darstellbar durch $P = \text{konst. } s^n$, dann wird

$$\lg P = n \cdot \lg s + \text{konst.}$$

Bei der Auftragung ergeben sich zwischen 50 und 400 mp Punktfolgen, die sich am besten durch einen gebrochenen Exponenten darstellen lassen, wie es auch schon MEYER [7] und andere Autoren bei Metallen und statischen Eindrücken bemerkt haben. Trotzdem wird man in unserem Falle, besonders wenn man die Punkte bei 10 mp mitberücksichtigt, eine Gerade mit dem Exponenten 2 als Näherung verantworten können. Dieser Exponent ermöglicht eine einfache physikalische Vorstellung des Vorganges bei dem der Druck P/s^2 als die in erster Näherung maßgebliche Größe erscheint.

Unter diesen Vereinfachungen und Einschränkungen über die Genauigkeit erhält man für die Gläser Werte von P/s^2 , die man noch mit $(4/\pi)$ multiplizieren wird. Dabei nimmt man an, daß die Diamantspitze in Näherung als Kegel aufgefaßt werden kann, so daß $s^2 \pi/4$ die Projektion der Berührungsfläche auf die Oberfläche des Glases und $(4/\pi) \cdot (P/s^2)$ den Flächen-
druck auf der Oberfläche bedeutet [4]. So erhält man die in Tab. 2 verzeichneten Werte. Dazu ist der später zu ermittelnde Grenzwert für Glas IV, der für das Kernmaterial Gültigkeit hat, eingetragen. Auch wenn man den Gang in den Meßwerten berücksichtigt, wird man zumindest behaupten können, daß zwischen 50

und 300 mp die Werte von Spiegelglas 100% und von Objektträgerglas 50% gegenüber dem Versuchsglas und dem Bleiglas größer sind.

Es liegt nahe, den Wert $p = (4/\pi) \cdot (P/s^2)$ als „Ritzhärte“ zu bezeichnen. Wir beschränken uns darauf, ihn „Plastizitätsdruck“ zu nennen, um mit den verschiedenlei Definitionen der Ritzhärte nicht in Kollision zu kommen und um die anschauliche Bedeutung der Größe deutlicher hervortreten zu lassen.

3. Messungen an altem Glas (Glas IV).

Wie schon eingangs erwähnt wurde, wurden die Untersuchungen in [4] an Objektträgern aus Alkali-Glas begonnen, welches zufällig vorhanden waren. Es handelte sich um mindestens 15 Jahre alte Glasoberflächen (Glas IV). Die sehr eingehende Untersuchung dieses Glases, bei der sich eine charakteristische Ausnahmestellung zeigte, läßt es unwahrscheinlich erscheinen, daß es sich um Meßfehler handelt, deren Möglichkeit bei der Schwierigkeit der Untersuchungen an sich nicht von der Hand zu weisen ist.

Die in [4] mitgeteilte Kurve der Meßpunkte war durch eine Parabel dargestellt worden, welche die Ordinate bei $0,3 \mu$ schnitt und ihren Scheitelpunkt bei 35 mp hatte. Diese Parabel kann durch die Gleichung:

$$P - P_0 = \left(\frac{p}{k}\right) s^2$$

dargestellt werden.

Es wurde in [4] betont, daß es sich um eine formale Darstellung handelt, die keinen physikalischen Sinn hat, da die wirkliche Kurve die Ordinatenachse nicht schneiden kann, sondern in den Nullpunkt einmünden muß.

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen wurde versucht, besonders den ersten Kurventeil zwischen 0 und 50 mp genauer zu erfassen. Dazu wurden mehrfach Kreissysteme auf Plättchen des Glases IV geschrieben, die — wie eingangs erwähnt wurde — zuvor mit Zinn dünn bedampft worden waren. Das Zinn schlägt sich dabei im Gegensatz z. B. zu Magnesium, welches die Oberfläche angreift, in Kügelchen nieder, die etwa 40μ Durchmesser haben.

Diese Kügelchen sind je nach der Dauer des Bedampfens mehr oder minder eng benachbart und schließen sich bei längerem Bedampfen zu einer einheitlichen Schicht zusammen. Der Schreibstift schiebt die Kügelchen fort bzw. schneidet Späne aus der zusammenhängenden Schicht, wodurch der Rand der Spur scharf markiert wird. Abb. 7 gibt nochmal zwei solcher Aufnahmen von Kreissystemen wieder. Die beiden Aufnahmen zeigen den Rand der Gesichtsfeldblende und unter gleichartigen Bedingungen geschriebene Systeme von Kreisen, deren Durchmesser durch Verwendung einer Schreibschablone fest gegeben war. Der Andruck P war von innen nach außen gewählt worden zu:

$$P = 100, 50, 10, 200, 300 \text{ mp.}$$

Die beiden Aufnahmen lassen deutlich erkennen, daß die Abdruckfolien, die die aufgedampfte Schicht vom Glas mit übernommen haben, verzogen sind. Abgesehen von Unterschieden in zueinander senkrechten Koordinaten hat die zusammenhängende Schicht der Abb. 7a den kleineren Vergrößerungsmaßstab.

Es wurden 5 Aufnahmen dieser Art ausgemessen, wobei — auf den Umfang gleichmäßig verteilt — je-

Tabelle 2. Plastizitätsdrucke der untersuchten Gläser.

	Glasart	$p = (4/\pi) \cdot (P/s^2)$	Relativwerte
I	Industrielles Spiegelglas	600 kp/mm ²	2
II	Versuchsglas-Splitter	310	1
III	Bleiglas eines Bechers	330	1,1
IV	Objektträgerglas	450	1,5

¹ Vgl. S. 380 Anm. 1.

weils 10 Messungen der Ritzspurbreite erfolgten. Nachdem wir zunächst versucht hatten, die 5 Aufnahmen aufeinander zu reduzieren, entschlossen wir uns schließlich wegen der Zweifelhaftheit jedes solchen Bemühens nur Mittelwerte zu bilden. Jeder so ermittelte Versuchspunkt ist der Mittelwert aus 50 Einzelwerten, die untereinander erheblich streuen. Diese



Abb. 7. Kreissysteme auf Objektträgerglas (IV), das mit Zinn bedampft wurde. $V = 1250$ fach.
a) zusammenhängende Schicht; b) Schicht aus Tröpfchen.

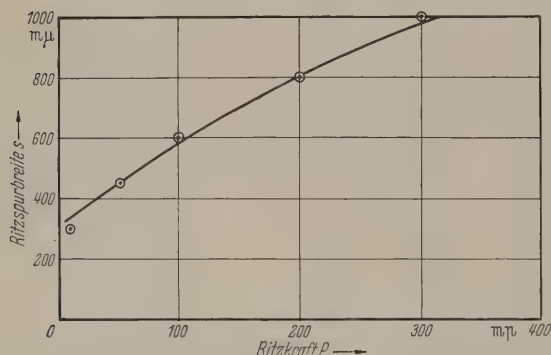


Abb. 8. Ritzspurbreite s über der Ritzkraft P bei Glas IV. Die eingezeichnete Kurve ist aus [4] entnommen. Die eingetragenen Punkte sind Neuauswertungen zinnbedampfter Glasflächen.

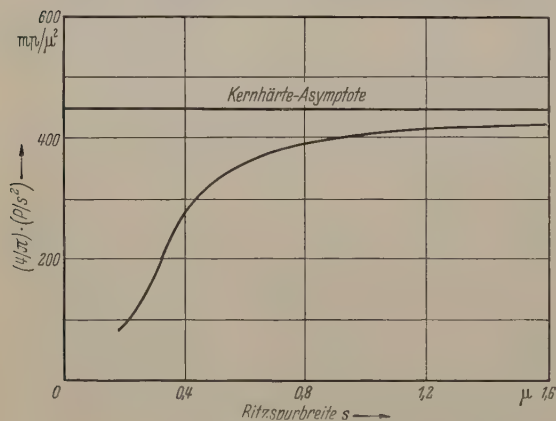


Abb. 9. Der Plastizitätsdruck $(4/\pi) \cdot (P/s^2)$ in Abhängigkeit von der Ritzbreite s .

Versuchspunkte sind in Abb. 8 eingetragen. Dazu ist eine Kurve gezeichnet. Diese Kurve ist die Meßkurve von [4]. Abgesehen von der etwas höheren Lage des Meßpunkts bei 300 mµ und einer etwas niedrigeren Lage des Meßpunkts bei 10 mµ ergibt sich wieder der gleiche Kurvenverlauf. Wir wollen, ohne die Einzelheiten der Meßgenauigkeit weiter zu diskutieren, mit dem Kurvenverlauf der neuen Messungen weiterrechnen.

4. Erweichte Oberfläche bei Glas IV.

Trägt man die aus Abb. 8 errechnete Größe P/s^2 [oder besser den Plastizitätsdruck $(4/\pi) \cdot (P/s^2)$] über s auf, so erhält man die in Abb. 9 dargestellte Kurve, die nochmals verdeutlicht, daß der Plastizitätsdruck zu kleinen Schreibkräften und kleinen Ritzspurbreiten abnimmt. Es bedeutet das offenbar, daß der Diamant bei kleinen Ritzspurbreiten zu tief in das Glas eindringt, d. h. daß er einen zu geringen Widerstand gegenüber seiner Einwirkung vorfindet. Diesen Befund wird man so deuten: *Das untersuchte Glas ist in der Oberflächenschicht weicher als im Innern.*

Diese Folgerung, die bereits in unserem Vortrag auf dem Internationalen Kongreß für Elektronenmikroskopie in London gezogen wurde, wird man mit der bekannten chemischen Verwitterung des Glases an der Oberfläche in Zusammenhang bringen, die auf diese Weise quantitativ erfassbar wird.

Der Plastizitätsdruck hat nach Abb. 9 bei Strichbreiten von $s = 1 \mu$ den Wert des Kernmaterials praktisch erreicht. Es entspricht das einer Eindringtiefe $t = 0,3 \mu$. Daraus ergibt sich, daß die erweichte Schicht dünner als diese Größe ist. Die Härte wird dabei nach einer bestimmten Funktion von der Oberfläche her zu dem Wert des unveränderten, gesunden Kernmaterials ansteigen.

Es besteht eine einfache Prüfungsmöglichkeit der Folgerung, wenn auch ein negatives Ergebnis nicht gegen die Annahme zu sprechen braucht, daß das Glas von der Oberfläche her erweicht bzw. verwittert war. Es wäre nämlich denkbar, die alte Oberflächenschicht durch Polieren oder Ätzen zu entfernen und so dem Diamanten sogleich das Kernmaterial darzubieten. Dabei bleibt allerdings problematisch, ob eine solche mechanische oder chemische Oberflächenbehandlung nicht ebenfalls eine erweichte Oberflächenschicht zurückläßt.

Zur Durchführung dieser Prüfung wurde die Oberfläche des Glases IV mit Flußsäure und Salpetersäure abgeätzt, wie es Schleifereien bei Bleiglas zu tun pflegen. Dabei wurde nur kurz geätzt, bis vorher aufgebrachte Ritzspuren gerade verschwunden waren. Die noch einigermaßen klar gebliebene Oberfläche wurde nun in üblicher Weise mit neuen Systemen von Ritzspuren versehen, deren Auswertung die gleichen Erscheinungen wie bei frischem Glas gab.

5. Galvanische Schicht auf Metall.

Daß die VICKERS-Eindringtiefe bei zusammengesetzten Schichten von deren Härte abhängig ist, ist aus den Untersuchungen von KEIL und WÜST [10] über den statischen Eindruck einer Diamantpyramide im Metall bekannt.

Diese Autoren untersuchten die VICKERS-Härten von Metallen, auf denen sie weichere bzw. härtere galvanische Schichten aufgebracht hatten. In Abb. 10 sind einige ihrer Messungen für die Zwecke dieses Berichtes umgezeichnet. Es ist erkennbar, daß eine weiche Oberflächenschicht ($6 \mu =$ Silberschicht auf Messing) zu einem Abfall des wie üblich ermittelten Eindrucks

des VICKERS-Diamanten bei Übergang zu kleinen Kräften führt.

Will man solche Untersuchungen, bei denen eine Schicht weichen Materials auf einem härteren Kernmaterial aufgelagert ist, mathematisch erfassen, so wird man zwei Gebiete zu unterscheiden haben: Zunächst dringt der Schreibdiamant nur in die weiche Schicht der „Härte“ p_w ein, danach durchstößt er die aufgetragene weiche Schicht und dringt in das Kernmaterial vor, wie es die schematische Abb. 11 andeutet, bei der ein Kegel als Diamant angenommen wurde. Dieses Verhalten wird sich im (P/s) -Diagramm so zeigen, daß die Eindruckgröße zunächst nach einer Kurve geringer „Härte“ p_w steil wächst, bis beide Schichten zur Wirkung gelangen.

In Abb. 12a ist schematisch eine Parabelschar aufgetragen, deren jede einer bestimmten Härte entspricht. Die Ordinatenachse kommt der „Härte“ Null, die Abszissenachse dagegen dem Grenzfall unendlich großer „Härte“ zu, bei dem kein Eindruck mehr erfolgt. Besäße die weiche Oberflächenschicht von der Dicke D im Grenzfall die Härte $p_w = 0$, so würde die ohne Kenntnis dieses besondersartigen Materials gemessene Kurve eine Parabel sein, die erst bei $s = d$ ihren Scheitel hat und in konstantem Abstand d von jener Parabel verläuft, die zu der harten Schicht des Kernmaterials mit der „Härte“ p_k gehört.

Ist $p_k > p_w > 0$, so wird die Kurve der Strichbreite für $0 < s < d$ der entsprechenden Nullpunktsparell folgen, wenn d den Durchmesser des kreisförmig angenommenen Eindrucks bei der Eindringtiefe D bezeichnet. Hier gilt:

$$P_1 = \frac{\pi}{4} p_w \cdot s^2.$$

Für $s > d$ wird sich die Kraft auf einen weichen Ring und einen harten Zentralbezirk verteilen. Die elementare Rechnung ergibt:

$$P_2 = \frac{\pi}{4} [p_k s^2 - d (p_k - p_w) (2s - d)].$$

Diese Kurve ist ebenfalls eine Parabel mit den Scheitelwerten:

$$P_s = \frac{\pi}{4} d^2 (p_k - p_w) \frac{p_w}{p_k}$$

$$s_s = d (p_k - p_w) \frac{1}{p_k}.$$

Im Punkte $s = d$ berühren sich die beiden Parabeln und haben hier $P = (\pi/4) p_w d^2$ und $dP/ds = (\pi/2) p_w d$ gemeinsam (Abbildung 12 b).

6. Oberflächenschicht veränderlicher Härte.

Zur Annäherung an die wirklichen Verhältnisse bei den Ritzversuchen an dem untersuchten Glas IV liegt

¹ Es sei der kürzeren Ausdrucksweise halber gelegentlich auch bei den Ritzversuchen von „Härte“ gesprochen, zumal für die VICKERS-Härte die gleichen Überlegungen gelten dürften.

es nahe, anzunehmen, daß die „Härte“ von einer relativ kleinen Oberflächenhärte p_0 beginnt, sich in das

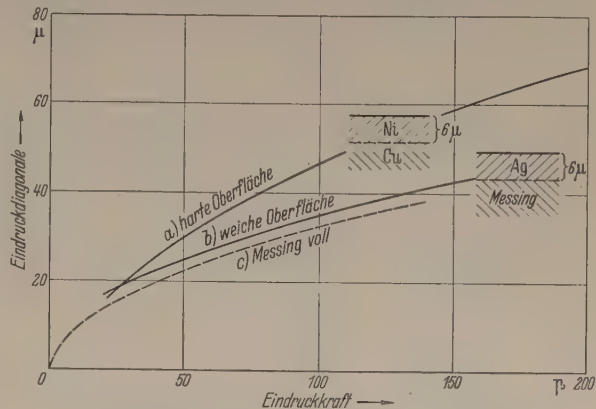


Abb. 10. VICKERS-Messungen nach KEIL und WÜST [10]. a) an weichem Kupfer mit harter Nickelschicht; b) an hartem Messing mit weicher Silberschicht; c) an Vollmessing.

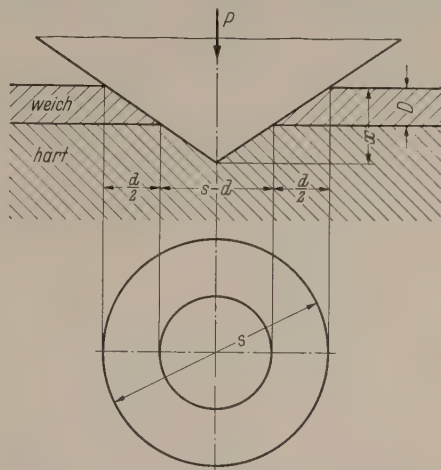


Abb. 11. Eindringen der Diamantspitze in einen Metallkörper mit weicher Auflageschicht (schematisch).

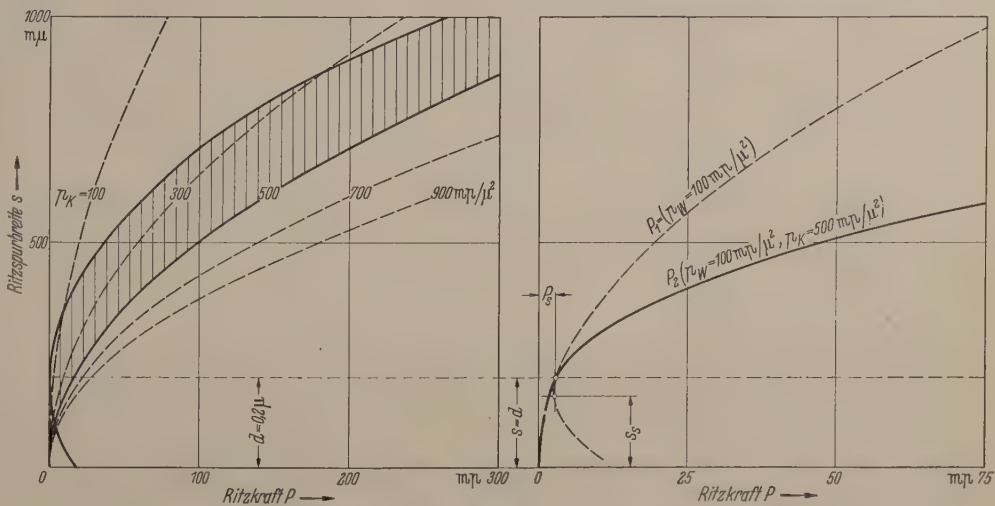


Abb. 12. Verlauf des scheinbaren Plastizitätsdrucks einer Schicht auf Unterlage.

Material hinein schnell vergrößert und dem Grenzwert der Kernhärte p_k zustrebt. Als Härteansatz wird man versuchen, eine e -Funktion zu wählen:

$$p = p_k - (p_k - p_0) e^{-\alpha t},$$

wobei t den Abstand von der Oberfläche bedeutet. Zur Berechnung des Zusammenhanges zwischen Kraft P

und Spurbreite s muß nunmehr über die gesamte Eindringtiefe integriert werden. Wir führen die aus den Daten des Diamanten ableitbare Beziehung $t=0,3s$ ein, wo t die Tiefe und s die Breite der Spur bedeutet

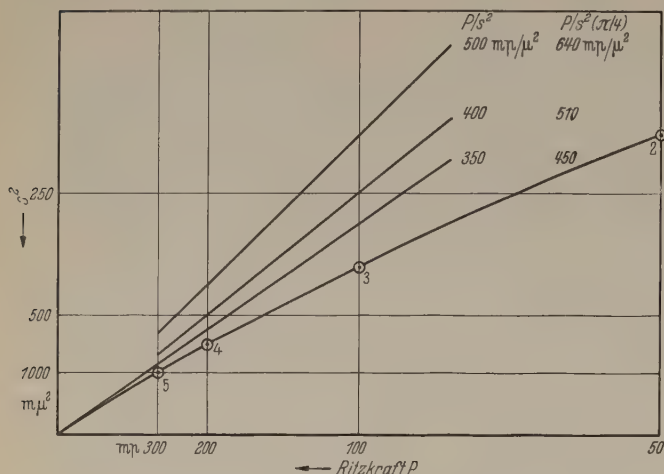


Abb. 13. Auftragung von $1/s^2$ über $1/P$ zur Bestimmung der „Kernhärte“ p_k aus der Neigung der Nullpunktstangente.

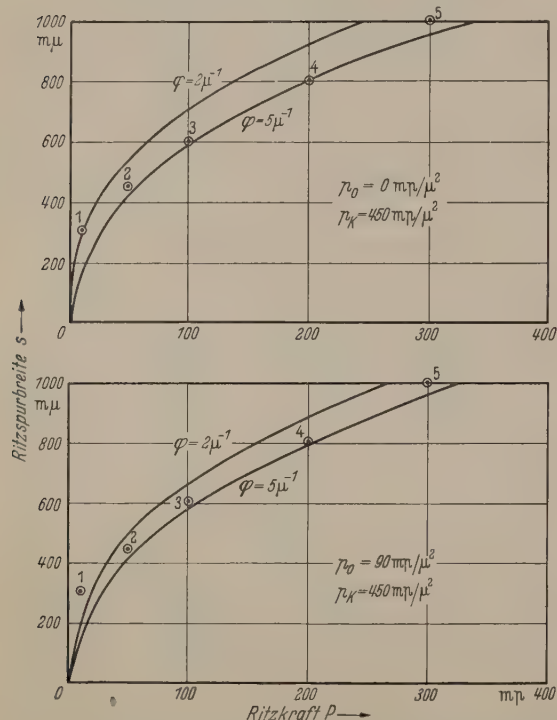


Abb. 14. Vergleich errechneter Kurven mit den Versuchswerten bei Abfall der Härte nach einer e -Funktion, $p_k = 450 \text{ mp}/\mu^2$, Oberflächenhärte a) $p_0 = 0$ und b) $p_0 = 90 \text{ mp}/\mu^2$.

und setzen $\varphi = 0,3\alpha$. An Stelle des schreibenden dreiseitigen Diamanten denken wir uns in erster Näherung wieder einen sich eindrückenden Kegel. Dann wirkt die Kraft auf einen Kreisring der Breite ds :

$$dP = p \pi ds$$

und durch Integration erhalten wir:

$$P = \frac{\pi}{2} p_k \int_0^s s ds - \frac{\pi}{2} (p_k - p_0) \int_0^s e^{-\varphi s} s ds,$$

und damit

$$P = \frac{\pi}{4} p_k s^2 - \frac{\pi}{2} (p_k - p_0) \left[\frac{1}{\varphi^2} - \frac{1}{\varphi} e^{-\varphi s} \left(s + \frac{1}{\varphi} \right) \right]$$

Die Gleichung gibt die Parabel des Kernmaterials, von deren Werten ein Ausdruck abzuziehen ist, der den Härteverlust durch die weiche Oberflächenschicht Rechnung trägt. Der Gesamtausdruck enthält die drei Materialkonstanten: die „Härte“ des Kernmaterials p_k , die „Härte“ an der Oberfläche p_0 und die Abklingkonstante φ .

7. Dicke und Härte der Oberflächenschicht.

Es sei nun versucht, die Meßwerte durch eine errechnete Kurve darzustellen. Die Konstante p_k ist aus den Experimenten dadurch zu bestimmen, daß man die Messungen als $1/s^2$ über $1/P$ aufträgt und an die Kurve im unendlich fernen Nullpunkt die Tangente

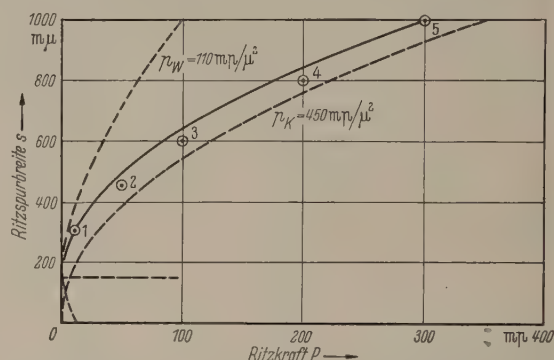


Abb. 15. Vergleich der errechneten Kurve und der Versuchswerte bei Sprung in der Härte bei $d = 0,2 \mu$. Verlauf zwischen den beiden Grenzparabeln für p_w und p_k .

legt (Abb. 13). Es ergibt sich aus der Neigung für Glas IV der Wert:

$$350 \text{ bis } 400 \text{ mp}/\mu^2,$$

entsprechend

$$p_k = 450 \text{ bis } 510 \text{ mp}/\mu.$$

Die anderen Konstanten lassen sich aus den Messungen nicht ohne weiteres entnehmen. Daher wurde so vorgegangen, daß versucht wurde, nach Wahl wahrscheinlicher Werte durch Probieren Kurven zu ermitteln, die die Meßwerte darstellen.

Wir versuchen zunächst den e -Ansatz von Abschn. 6, und zwar mit

$$p_0 = 0 \quad \text{bzw.} \quad p_0 = 90 \text{ mp}/\mu^2 \quad \text{und}$$

$$\varphi = 2 \mu^{-1} \quad \text{und} \quad \varphi = 5 \mu^{-1}.$$

Die errechneten Kurven zeigt Abb. 14, in die auch die aus Abb. 8 übertragenen Meßwerte eingetragen sind. Relativ gut scheint $p_0 = 0$, $\varphi = 5 \mu^{-1}$ den Versuchswerten zu entsprechen. Aber es ist offenbar, daß auch bei schnellem Abfall ($\varphi = 5 \mu^{-1}$) Punkt 1 zu hoch liegt. Es bedeutet das, daß der Härteabfall nicht schnell genug erfolgt.

Der einfachere Ansatz eines Sprungs in der „Härte“, die bis zu d den konstanten Wert p_w hat und dann auf p_k springt (Abschn. 5) könnte nach dieser Feststellung bessere Resultate liefern, denn er muß erlauben, die Kurve stärker in die durch Punkt 1 bedingten Knick hinein zu drücken. Tatsächlich lassen sich nun auch die Versuchswerte einschließlich des

Punktes 1 besser darstellen. Das zeigt Abb. 15 bei der $p_k = 450 \text{ mp}/\mu^2$, $p_0 = 110 \text{ mp}/\mu^2$ und $d = 0,2 \mu$ entsprechend $D = 0,06 \mu$ zugrunde gelegt ist.

Deutlicher werden die Verhältnisse auch im Anfangsbereich bei doppeltlogarithmischer Darstellung wiedergegeben. Abb. 16 läßt erkennen, wie die Meßpunkte und die errechnete Kurve zwischen den beiden Grenzkurven (in diesem Diagramm Gerade) liegen. Auch der Übergang zwischen der p_w = Geraden und der errechneten Kurve des Zweischichtgebiets bei $0,2 \mu$ ist hier deutlicher erkennbar.

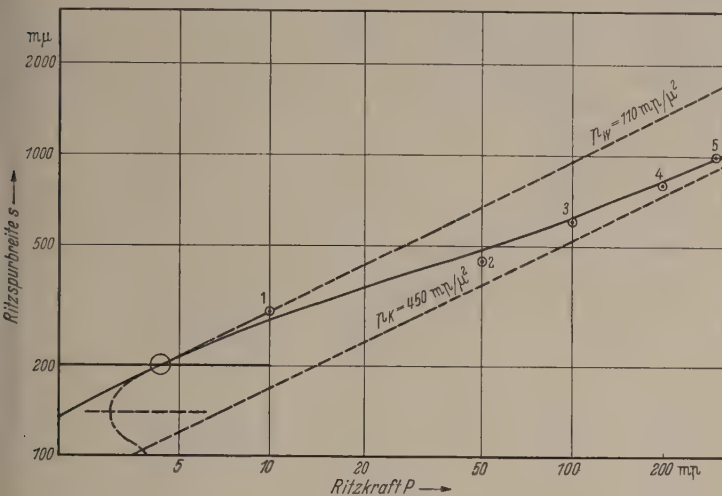


Abb. 16. Vergleich der errechneten Kurve wie bei Abb. 15 aber Auftragung im doppelt-logarithmischen Diagramm.

Die Annäherung ließe sich vielleicht noch weiter verbessern, wenn man die Daten etwas anders wählt (p_k und d etwas größer) und an die Schicht konstanter „Härte“ p_w einen kurzen e -funktionalen Abfall ansetzen würde. Doch dürfte das eine überflüssige Rechnung sein, da die Versuchswerte eine so einfache Interpretation nicht rechtfertigen.

Als Ergebnis erhalten wir: An der Oberfläche des untersuchten älteren Objektträgerglases hat sich eine reichere Schicht gebildet. Diese Schicht, in der die „Härte“ etwa ein Viertel des Kernmaterials betragen dürfte, ist etwa 60μ stark und geht fast unvermittelt in das Kernmaterial über.

Das Ergebnis legt den Schluß nahe, daß das untersuchte alte Glas von der Oberfläche her mit der Zeit eine Veränderung durch chemische Einflüsse erfahren und daß sich die Erweichungsschicht mit der Zeit immer tiefer in das Glas hineingefressen hat.

Es wäre interessant zu prüfen, wie weit es sich hier um eine allgemeine Eigenschaft älterer Gläser handelt. Zu diesem Zweck wären sehr alte Gläser zu untersuchen und die Unterschiede im Verhalten der verschiedenen Glassorten (Mattwerden der Gläser) mit der mitgeteilten Methodik zu studieren. Ebenso eignet sich die Methodik zur Untersuchung von oberflächen-

behandelten Gläsern (z.B. Silikonisieren) und wohl auch von Metalloberflächen usw. Ihr Ausbau zu einer einwandfreien Meßmethodik im Mikrogebiet erscheint möglich.

Zusammenfassung.

Mit dem Mikroschreiber [2], [4] werden weitere Untersuchungen zur Mikro-Hochdruckphysik von Glas durchgeführt. Die Oberflächenschicht von 4 Gläsern wird bis zu einer Tiefe von $0,3 \mu$ untersucht. Es werden die „Plastizitätsdrucke“ bzw. die Härten des Kernmaterials der Gläser ermittelt, wobei sich die Ordnung nach wachsender Härte ergibt: Versuchsglas (Na, Ca), Bleiglas (Pb, K), Objektträgerglas (Na, Ca), Spiegelglas (Ca, Na, K). Das untersuchte Spiegelglas ist etwa doppelt so hart wie das Versuchsglas. Das Objektträgerglas, das bereits über ein Jahrzehnt alt war, hat eine erweichte Oberflächenschicht von etwa 60μ Stärke und einem Viertel der Härte des Kernmaterials. Daß die Härte dabei anscheinend fast sprunghaft in das Kernmaterial übergeht, deutet auf eine verwitterte Oberflächenschicht hin.

Wir haben zu danken: Herrn Dr.-Ing. RANG, der uns bei der Durchführung der Rechnungen über die Art des Härteabfalls in der Oberflächenschicht des Glases unterstützte, dem Battelle-Institut, das dem zweitgenannten Autor nach seinem Ausscheiden aus dem Physikalischen Laboratorium Mosbach Gelegenheit gegeben hat, an der Ausarbeitung des Versuchsmaterials

mitzuwirken, dem Max-Planck-Institut für Silikاتفorschung für die Durchführung von Glasanalysen und schließlich der Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik e.V. für Mittel des Bundes- und des Landes-Wirtschaftsministeriums Baden-Württemberg.

Literatur. [1] BARDI, B. und P. GRODZINSKI: Diamond Rev. 14, 12 (1954). — [2] SEELIGER, R.: Optik 7, 303 (1950). — [3] SMEKAL, A.: Zahlreiche Arbeiten mit W. KLEMM und anderen seit 1940 in Naturwiss. 29 (1941), 31 (1943) und anderen Zeitschriften. — [4] BRÜCHE E. und G. SCHIMMEL: Glastechn. Ber. 27, 239 (1954); Industrial Diamond Rev. 14, 225, 249 (1954), 15, 11 (1955). — [5] SMEKAL, A.: Mikrointerferometrische und übermikroskopische Ergebnisse über die Mikroplastizität von Silikatgläsern. Vortrag im Fachauschuß I der DGG am 27. 10. 1954. — [6] BOWDEN, F. P. und D. TABOR: The Friction and Lubrication of Solids. Oxford Press (1950). — [7] MEYER, E.: Untersuchungen über Härteprüfung und Härte. Z. VDI 52, 645, 740 u. 835 (1908). — [8] BRÜCHE, E. und G. SCHIMMEL: Plastizität des Glases nach Beobachtungen mit dem Elektronenmikroskop. Kongreßbuch der Internationalen Tagung für Elektronenmikroskopie London 1954 im Druck. — [9] BRÜCHE, E. und G. SCHIMMEL: Physikalische Fragen bei Ritzen von Glas. Phys. Verhandl. 5, 155 (1954). — [10] KEIL, A. und O. WÜST: Härtemessungen an galvanisch erzeugten Schichten. Metalloberfläche 6, 102 (1952).

Prof. Dr.-Ing. E. BRÜCHE und Dr.-Ing. G. SCHIMMEL,
Physikalisches Laboratorium Mosbach.

Verspiegelung von Röntgenspektrometerkristallen.

Von ERHARD KAUER.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 17. Januar 1955.)

Bei der Justierung von Röntgenspektrometerkristallen wird bezüglich der Lage der Kristalldrehachse häufig eine sehr hohe Genauigkeit gefordert. Man ist daher auf optische Verfahren (Lichtzeiger oder dgl.) angewiesen, bei denen die röntgenmäßig wirksame Kristallfläche gleichzeitig als Spiegel zur optischen Abbildung beiträgt. Die praktische Ausführung dieser Verfahren stößt jedoch wegen des geringen Reflexionsvermögens der natürlichen Kristallflächen auf Schwierigkeiten. Man kann aber die wirksame Fläche des Spektrometerkristalls zur Erhö-

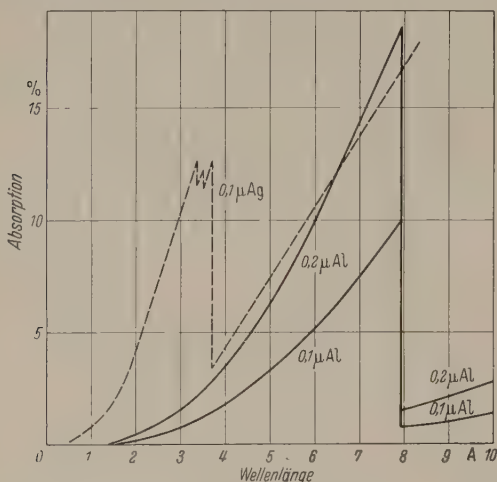


Abb. 1. Berechnete Absorption von Aufdampfschichten geeigneter Dicke.

hung des optischen Reflexionsvermögens nach einem der üblichen Verfahren verspiegeln. Die Schichtdicke ist hierbei so zu bemessen, daß sie

1. im sichtbaren Spektralgebiet eine möglichst hohe Reflexion ergibt und
2. Röntgenstrahlen der zu untersuchenden Wellenlänge nur unmerklich absorbiert.

Die erste Bedingung läßt sich mit den hier hauptsächlich in Frage kommenden Metallen Aluminium und Silber (Absorptionskoeff. ≈ 3 bis 4) mit Schichtdicken von $0,05$ bis $0,1 \mu$ leicht realisieren, wobei ein Reflexionsvermögen von 80 bis 90 % erreicht werden kann.

Abb. 1 zeigt nun die Röntgenabsorption für Al-Schichten von $0,05$ und $0,1 \mu$ Dicke sowie für eine $0,05 \mu$ Ag-Schicht, wobei das zweifache Durchsetzen einer Schicht dadurch berücksichtigt wurde, daß die Absorption für die doppelte Schichtdicke aufgetragen wurde. Es zeigt sich, daß bei der Ag-Schicht bis unmittelbar vor die L-Kante, also bis etwa 3 \AA , mit keinem störenden Einfluß zu rechnen ist. Noch günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei der Al-Schicht sowohl in bezug auf die Absorption als auch in bezug auf die Lage der K-Absorptionskante. Aus Abb. 1 geht hervor, daß sich mit Aluminium verspiegelte Spektrometerkristalle auch im Gebiet der Vakuum-Röntgenstrahlen verwenden lassen, wenn man von der Sprungstelle des Absorptionskoeffizienten bei etwa 8 \AA absieht.

Die obigen Überlegungen wurden von uns experimentell geprüft. Ein mittlerer Streifen der Oberfläche eines Kalkspatkristalls wurde durch Vakuum-

bedampfung mit einer etwa $0,07 \mu$ dicken Al-Schicht belegt. Mit diesem Kristall wurde nun in zwei hintereinander folgenden Aufnahmen das Cu-K $_{\alpha}$ -Dublett erster und zweiter Ordnung aufgenommen, und zwar, daß ein Teil der Linien über den verspiegelten Mittelstreifen abgebildet wurde. Abb. 2 zeigt das Ergebnis dieser Aufnahme, welche in Übereinstimmung mit unseren Erwartungen weder eine Änderung der Intensität noch eine Verschlechterung der Reflexionsbreite des Kristalls erkennen läßt. Der Strahlengang im Spektrometer macht eine eindeutige Zuordnung zwischen den Linienelementen und den reflektierenden Flächenelementen des Kristalls möglich, so daß eine etwaige Änderung in Abb. 2 an der gestrichelten Linie sprunghaft eintreten sollte.

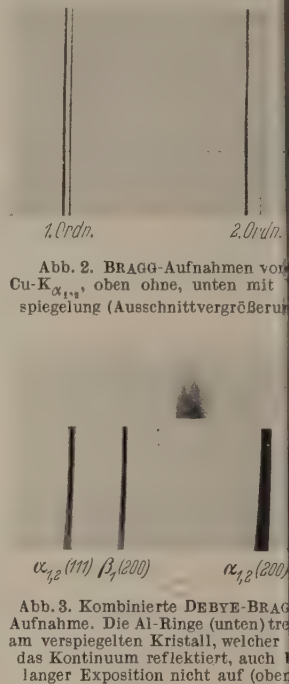


Abb. 2. BRAGG-Aufnahmen von Cu-K $_{\alpha,1}$ oben ohne, unten mit Verspiegelung (Ausschnittvergrößerung).

Es wurde schließlich

noch die Frage untersucht, ob die Gitterstruktur der Spiegelschicht die Entstehung von DEBYE-SCHERRER-Linien verursachen könnte. Zu diesem Zwecke wurde der Spalt des BRAGG-Spektrometers gegen eine der bei DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen üblichen Schlitzblenden vertauscht und eine Aufnahme gemacht mit dem Ziel, die an den (111) und (200)-Netzebenen des Al-Gitters reflektierte Cu-K $_{\alpha}$ -Linie nachzuweisen. Es zeigte sich, daß trotz stündiger Belichtungszeit die gesuchten Ringe nicht auftraten, während die an den Netzebenen des Kalkspatkristalls reflektierten Strahlungskomponenten des Kontinuums ($2,1 \text{ \AA}$ in 1. Ord., $1,05 \text{ \AA}$ in 2. Ord.) bereits zu einer Schwärzung $S > 1$ führten (Abb. 3, oben). Die Dicke der Al-Schicht ist also nicht ausreichend, um den befürchteten Effekt zu geben. Eine DEBYE-SCHERRER-Aufnahme an einem Al-Blech lieferte unter den gleichen Bedingungen bereits stark überbelichtete Ringe (Abb. 3, unten). In der Vergrößerung dieser Linien nach oben müßten die Störstrahlenlinien liegen.

Die Verspiegelung hat darüber hinaus den Vorzug empfindliche Kristalle gegen atmosphärische Einflüsse zu schützen.

Zusammenfassung.

Eine Methode, die Justiermöglichkeiten von Röntgenspektrometerkristallen durch Verspiegelung ihrer optischen Flächen zu verbessern, wurde beschrieben und die erforderlichen Bedingungen diskutiert.

DR. ERHARD KAUER,
Physikalisches Institut der T. H. München

Eine neue Röntgenröhre hoher Leistung mit rotierender, wassergekühlter Membrananode für strahlenbiologische Untersuchungen.

Von OTTO HEUSE.

Mit 1 Textabbildung.

(Eingegangen am 16. März 1955.)

Einleitung.

In einer früheren an dieser Stelle erschienenen Veröffentlichung ist eine Röntgenröhre mit gekühlter Drehanode für 65 kW beschrieben worden, und es wurde auf die experimentelle Notwendigkeit hingewiesen, bei gewissen strahlenbiologischen Untersuchungen mit hohen Röntgendosen zu arbeiten [1].

Der Verlauf dieser Untersuchungen (z.B. [2—5]) zeigte, daß es wünschenswert sei, die Dosisleistung der Strahlenquelle noch bedeutend weiter zu steigern.

Besonders ergab sich diese Notwendigkeit aus der Tatsache, daß bei der Bestrahlung dickerer Objekte die erzeugte Röntgenstrahlung durch die notwendige Vorfilterung zu sehr gemindert wurde, so daß z.B. bei der Bestrahlung von weißen Mäusen eine Dosisleistung von nur etwa 80000 r/min zur Verfügung stand. Es wurden daher die Möglichkeiten erwogen, die Dosisleistung der Röntgenanlage zu verbessern. Hier eröffneten sich zwei Wege:

1. Die Erhöhung der Dosisleistung der Röntgenanlage durch eine weitere Erhöhung der induzierten Leistung, insbesondere der verwandten Spannung.
2. Die Erhöhung der Dosisleistung der Röntgenanlage durch eine bessere geometrische Anordnung der Röntgenröhre.

Die Verwendung einer höheren Spannung ist auf jeden Fall notwendig, sofern man die Untersuchung an größeren Tieren unternehmen will.

Die seiner Zeit beschriebene Anlage arbeitete bei 1 kV_s Spitzenspannung mit einer mittleren Spannung von 36 kV [1]. Die Intensitäts-Halbwertschicht im Gewebe betrug nach der bei unserer Anlage üblichen Vorfilterung, welche 0,9 mm Aluminium äquivalent war, nur 21 mm. Die Verwendung einer derartig weichen Strahlung ist nur bei relativ kleinen Lebewesen sinnvoll. Es wurde daher von B. RAJEWSKY die Konstruktion einer 240 kW-Röntgenanlage (120 kV Gleichspannung, 2 Amp. Röhrenstrom) in die Wege geleitet.

Die Untersuchung des zweiten Weges führte zu einer recht interessanten Diskussion und zur Konstruktion einer neuartigen Röntgenröhre. Sie soll im folgenden beschrieben werden.

Diskussion.

Es ist bekannt, daß mit Hilfe der sogenannten Hohlkathodenröhre eine Röntgenstrahlung bedeutender Dosisleistung erzielt werden kann. Das charakteristische Merkmal dieser Röhren liegt darin, daß Anode und Strahlenaustrittsfenster identisch sind. Die Anode besteht im allgemeinen aus einer vakuumseitig verformten Kupfermembran. Sie ist durch einen Flüssigkeitsstrom gekühlt, welcher durch eine zweite (Außen-) Membran begrenzt ist. Der Fokus-Objekt-Abstand kann also auf wenige Millimeter beschränkt werden. Daraus ergibt sich in der Nähe des Außenfensters eine sehr hohe Dosisleistung.

Man kann diesen Sachverhalt aber auch noch anders betrachten: Bekanntlich richtet sich die Röntgenstrahlung vom Brennfleck nach allen Seiten. Genutzt wird jedoch nur der Anteil, der das Objekt erreicht, und das ist bei Verwendung von normalen Röntgenröhren nur ein verhältnismäßig geringer Anteil. Ein

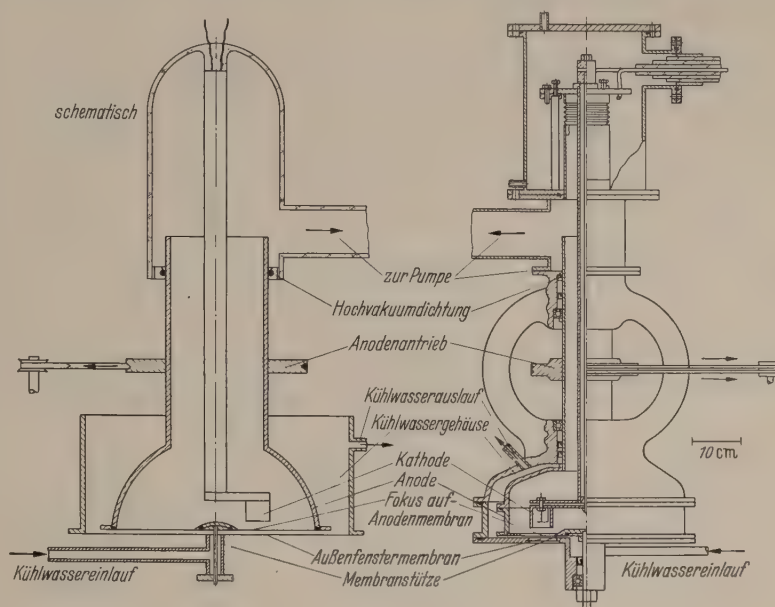


Abb. 1.

viel größerer Anteil wird in der Anode bzw. im Gehäuse der Röntgenröhre absorbiert. Bei der Hohlkathodenröhre jedoch sind die geometrischen Verhältnisse insofern viel günstiger gelagert, als nahezu der ganze Röntgenstrahlenanteil, der in die Anode hineingerichtet ist, — also der auf eine Halbsphäre fallende Anteil —, der Nutzung zur Verfügung steht. Es wird dadurch der Wirkungsgrad des Brennfleckes, nämlich das Verhältnis der genutzten Röntgenstrahlen zu den erzeugten Röntgenstrahlen, verbessert. (Dabei sei von der Strahlenabsorption in der Anodenmembran abgesehen, da diese die Absorption bei üblicher Vorfilterung nicht zu übersteigen braucht.)

Die bisher, besonders in der Medizin, gebräuchlichen Hohlkathodenröhren sind in ihrer Leistung allerdings dadurch beschränkt, daß die Wärmekonstanten des Anodenmaterials und die Wärmeübergangszahl an der Kühlfläche dem Wärmefluß vom Brennfleck in das Kühlmedium eine Grenze setzen.

Nachdem sich in der Röntgentechnik das Prinzip der Drehanode und, insbesondere bei hohen Leistungen, der gekühlten Drehanode bewährt hat, wurde von uns jetzt eine Röntgenröhre gebaut, welche eine Kombination dieses Prinzips mit dem der Hohlkathodenröhre darstellt.

Beschreibung.

Auf der schematischen Darstellung auf der linken Seite der Abbildung erkennen wir als Charakteristikum der Drehanodenröhre den rotierenden Anodenkörper, die verkröpfte Kathode und, sich daraus ergebend, den exzentrischen Brennfleck. Als Charakteristikum der Hohlanodenröhre sehen wir die „Anodenmembran“, welche gleichermaßen Träger des Brennfleckes und Austrittsfenster der Strahlen darstellt. Die Anodenmembran ist durch einen Flüssigkeitsstrom gekühlt, welcher zwischen ihr und einer ruhenden „Außenfenstermembran“ hindurchfließt. Da die Anodenmembran eben ist, muß sie gegen den Vakuumdruck durch eine Stütze, die „Membranstütze“, gehalten werden. (Auf diese Stütze könnte man vielleicht verzichten, wenn man der Membran die Form eines Zylinder- oder Kegelmantels geben würde, jedoch wäre sie dann nicht so leicht zu ersetzen, falls sie durch den Betrieb zerstört wird.)

Wenn auch die Konstruktion der Membrananodenröhre in erster Linie deshalb unternommen wurde, weil wir uns eine wesentliche Erhöhung der Dosisleistung bei gleichem Energiebedarf versprechen durften, so muß doch auch auf einen zweiten Vorteil dieser Bauart hingewiesen werden, der wohl nicht unterschätzt werden darf:

Die Erfahrung zeigt, daß das Problem der Kühlung einer Röhreanode ein doppeltes ist: einmal das Problem der Kühlung des Brennfleckes und zweitens das Problem der Abführung der Wärme aus dem Anodenkörper in das Kühlmedium. Während die erstere Aufgabe wegen des relativ großen Brennfleckes und der relativ kleinen Flächenbelastung des Brennfleckes unserer Röhre weniger Schwierigkeiten bereitet, muß der Frage des Wärmeüberganges von der Anode in das Kühlmedium bei einer Röntgenröhre hoher Leistung große Aufmerksamkeit geschenkt werden. Hier ergab es sich aber, daß gerade bei einer Röhre dieser Bauart der Wärmefluß von der Anode besonders günstig ist, da das Kühlwasser zwischen der rotierenden Anode und dem ruhenden Gehäuse hindurchfließen muß. Dabei wird das Wasser gewissermaßen „gemahlen“, d. h. in wohl definierter Weise durchwirbelt, und es wird durch die äußere Kraft des Motors dafür gesorgt, daß die kühlende Wirkung des Wassers gut ausgenutzt wird. Unsere Berechnungen haben uns gezeigt, daß der aus dem eben geschilderten Umstand sich ergebende gute Wärmeübergang für das Gelingen der Konstruktion von entscheidender Bedeutung ist.

Über die technischen Einzelheiten unserer Membrananodenröhre ist noch folgendes zu berichten: seitdem sie vor etwa einem Jahr fertig gestellt wurde, wurde sie an der zu unserer früher [1] beschriebenen 65 kW-Anlage gehörigen Hochspannungsapparatur betrieben. Da sie für eine noch im Bau befindliche 240 kW-Anlage bestimmt ist, wurde sie entsprechend dimensioniert.

Die Anode der Röhre rotiert im allgemeinen mit 14 Umdrehungen in der Sekunde. Auf dem Anodenhals befinden sich Dichtungen aus Simmerringen mit einem Innendurchmesser von etwa 10 cm. Daraus ergibt sich eine Gleitgeschwindigkeit der Dichtungslippen von etwa 4,5 m/sec. Zu Anfang hatten wir auf Grund der Erwärmung an dieser Stelle Schwierigkeiten, welche jedoch durch Verwendung einer beson-

deren Ölkühlung zwischen den Simmerringen überwunden werden konnte.

Auf der Anode ist eine 0,5 mm starke, innen vergoldete Aluminiummembran zur Aufnahme des Brennfleckes aufgespannt. Sie ist nach innen so abgestützt, daß nur die Brennfleckbahn, ein 6 cm breiter Streifen, dem Atmosphärendruck ausgesetzt ist. Die Hauptlast wird von der pilzartigen Membranstütze getragen, welche durch die Membran hindurchgesteckt ist, an der Unterseite des Gehäuses von einem Kugellager gehalten wird.

Später, wenn eine höhere Röhrenspannung in Verfügung steht, wird die Aluminiummembran durch eine (ebenfalls vergoldete) Kupfermembran ersetzt werden. Kupfer hat bekanntlich bessere Wärmeeigenschaften und einen höheren Schmelzpunkt als Aluminium. Es absorbiert aber bei der uns z. Zt. in Verfügung stehenden Spannung einen für unsere Untersuchungen zu großen Anteil der erzeugten Röntgenstrahlen.

Die Kathode ist in ähnlicher Weise wie die früher beschriebene hergestellt und kann von außen gehoben und gekantet werden. Sie erzeugt einen runden Brennfleck von etwa 5 cm Durchmesser, der in 10 cm Abstand von der Röhrenmitte liegt.

Der Kühlwasserstrom hat an der durchstrahlten Stelle zwischen der Anodenmembran und dem 0,2 m starken Außenfenster eine Schichtdicke von 2 mm. Daraus ergibt sich eine Eigenfilterung der Röhre, welche etwa der Filterung einer Schicht von 0,9 mm Aluminium äquivalent ist.

Die oben angestellten Überlegungen über die Förderung und Wirbelung des Kühlwassers wurden experimentell in weitem Maße bestätigt: Wenn die durchfließende Wassermenge gedrosselt wird, so zeigt sich, daß sogar an der Membran entstehende Dampfbläschen durch die Anodenumdrehung abgerissen werden und dadurch der gefährliche Leidenfrosteffekt vermieden wird. Es konnte nach dem Einsetzen des Strahlens die Belastung der Röhre noch auf etwa das Doppelte erhöht werden, ehe die Membran zerstört wurde.

Im allgemeinen wird man von der sich hieraus ergebenden Möglichkeit des Kühlens durch Verdampfung von Wasser kaum Gebrauch machen, da sich dabei in kurzer Zeit an der Anode ein schädlicher Kesselsteinbelag bildet. Jedoch liegt in dieser Möglichkeit eine Sicherheitsspanne gegen die Zerstörung der Anode durch kurzzeitige Überlastung.

Die Röntgenröhre hat sich auch bei langen Bestrahlungszeiten sehr gut bewährt. Es wurden im Verlauf des Betriebes bisher sieben Aluminiummembranen verbraucht. Da das Auswechseln der Membran keine großen Schwierigkeiten verursacht, brauchte der Betrieb im allgemeinen nur kurzzeitig unterbrochen werden. Als besonders erfreulich zeigte sich die uns erwartete Tatsache, daß das Undichtwerden einer Membran nie zu einem plötzlichen Wassereintritt führte, sondern daß zunächst nur ganz kleine Undichtigkeiten auftraten, die am Vakuummeter erkannt wurden.

Vermutlich treten durch die dauernde Folge von Erhitzungen und Abkühlungen mechanisch bedingte Ermüdungserscheinungen in der Anodenmembran auf, die zunächst zu feinen Haarrissen führen.

Verschiedene Dosisleistungsmessungen wurden von L. HEUSS an der Röhre durchgeführt. Unter den oben beschriebenen Betriebsbedingungen beträgt die Dosisleistung der Röntgenröhre wenigstens 2 Mr/min am Fenster. Selbstverständlich wird die Dosisleistung noch ganz bedeutend steigen, wenn die Röhre bei höherer Spannung betrieben wird, da ja die Dosisleistung etwa mit der dritten Potenz der Spannung zunimmt. Wir rechnen bei einer Spannung von 120 kV und einem Röhrenstrom von 2 Amp. mit wenigstens 10 Mr/min.

Zusammenfassung.

Es wird eine neuartige Röntgenröhre hoher Leistung beschrieben, welche eine Kombination des Prinzips der Röntgenröhre mit gekühlter Drehanode mit dem Prinzip der Hohlanodenröhre darstellt. Die

Röhre wurde bisher mit einer Leistung von 65 kW bei einer Spannung von 36 kV (Spitzenspannung 51 kV_s) und einem Röhrenstrom von 1,8 Amp. bei Dauerbelastung erprobt. Die Dosisleistung am Austrittsfenster beträgt dabei mehr als 2 Mr/min. Die Röhre ist dafür bestimmt, später mit einer mittleren Spannung von 120 kV bei 2 Amp. Röhrenstrom betrieben zu werden.

Literatur. [1] HEUSE, O.: Z. angew. Phys. 5, 361 (1953). — [2] RAJEWSKY, B., O. HEUSE und K. AURAND: Naturforsch. 8b, 157, u. 525 (1953); Strahlenth. 95, 4 (1954). — [3] AURAND, K. und H. PAULY: Naturforsch. 9b, 7 (1954). — [4] SIX, E.: Naturforsch. 9b, 265 (1954). — [5] REINHOLZ, E.: Naturwiss. 40, 533 (1953) und 41, 233 (1954) Experimentia X, 486 (1954).

Dr. OTTO HEUSE,

Max-Planck-Institut für Biophysik, Frankfurt/Main.

Über den Einfluß einer Inhomogenität des Hochfrequenzfeldes bei der magnetischen Kernresonanz.

Von HARRY PFEIFER.

(Eingegangen am 3. Februar 1955.)

Bei den Experimenten zur Beobachtung magnetischer Kernresonanzen [1] wird die zu untersuchende Probe Materie zwei senkrecht aufeinander stehenden Magnetfeldern ausgesetzt, einem starken Gleichfeld H_0 und einem um einige Zehnerpotenzen schwächeren Wechselfeld $2H_1 \cos \omega t$. Unter der magnetischen Kernresonanz versteht man nun alle Effekte, die auftreten, wenn die Frequenz dieses Wechselfeldes ω vergleichbar wird mit der Larmorfrequenz $\omega_0 = \gamma H_0$ der Atomkerne in der Probe, deren Verhalten untersucht werden soll. Ist dabei das gyromagnetische Verhältnis, d.h. der Quotient aus magnetischem Moment und Drehimpuls der betreffenden Kerne. Im Laufe der letzten Jahre haben sich im wesentlichen zwei experimentelle Methoden zur Untersuchung der magnetischen Kernresonanzeffekte herausgebildet, die sogenannte stationäre Abtastmethode [2] und die Spin-Echo- oder Impulsmethode [3], die wir im folgenden getrennt behandeln wollen.

Der Einfluß einer Inhomogenität bei der Abtastmethode¹.

Bei der Abtastmethode wird bei konstanter Amplitude des magnetischen Wechselfeldes entweder die Larmorfrequenz oder die Frequenz des Wechselfeldes stetig so langsam geändert, daß die Zeit, in der man die Resonanz überstreicht, groß ist gegen die Relaxationszeiten T_1 und T_2 , die in der BLOCHschen Theorie [4], [5] als Abklingzeitkonstanten für die Komponenten der von den Kernen herrührenden Magnetisierung auftreten. Für die Magnetisierung in Richtung des magnetischen Wechselfeldes und senkrecht dazu ergibt sich auf Grund derselben Theorie

$$\begin{aligned} M_{||} &= u \cos \omega t - v \sin \omega t \\ M_{\perp} &= \mp u \sin \omega t \mp v \cos \omega t \end{aligned} \quad (1)$$

mit dem oberen Vorzeichen für $\gamma > 0$ und dem unteren

für $\gamma < 0$, wobei

$$\left. \begin{aligned} u &= x_0 \omega_0 T_2 \frac{T_2 (\omega_0 - \omega) H_1}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2} \\ v &= -x_0 \omega_0 T_2 \frac{H_1}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

x_0 ist die statische Kernsuszeptibilität.

Diese Magnetisierungen induzieren in der das Wechselfeld erzeugenden Spule eine Spannung, die bei den Kernresonanzexperimenten nach Betrag und Phase gemessen wird. Für die Spannung ergibt sich bei einer Spule von n Windungen:

$$U \approx -\frac{4\pi}{c} \frac{d}{dt} \sum_{v=1}^n \int \mathfrak{M} df, \quad (3)$$

wobei $c = 3 \cdot 10^{10}$ im cgs-System und $c = 4\pi$ im Praktischen System zu setzen ist. Liegen die Spulenwindungen dicht beieinander, so läßt sich schreiben:

$$U \approx -\frac{4\pi}{c} \frac{d}{dt} \frac{n}{l} \int M_s d\tau. \quad (4)$$

Das Integral ist dabei über das Probenvolum V innerhalb der Spule zu erstrecken. l bezeichnet die Spulenlänge und M_s die Komponente der Magnetisierung in Richtung der Spulenachse:

$$\left. \begin{aligned} M_s &= M_{||} \cos \vartheta + M_{\perp} \sin \vartheta \\ &= \{u \cos \vartheta \mp v \sin \vartheta\} \cos \omega t \\ &\quad - \{v \cos \vartheta \pm u \sin \vartheta\} \sin \omega t, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

wobei ϑ der Winkel zwischen H_1 und der Spulenachse sein soll. H_1 ist die halbe Amplitude der Komponente des magnetischen Wechselfeldes senkrecht zum Gleichfeld H_0 .

Legen wir den Koordinatenanfangspunkt in die Spulenmitte und lassen die Spulenachse mit der x -Achse zusammenfallen, so verschwinden aus Symmetriegründen bei der Integration die mit $\sin \vartheta$ multiplizierten Terme. Setzen wir $\Delta H = H - H_1$, wobei H die halbe Amplitude der Komponente des magne-

¹ Wegen des Einflusses der Inhomogenität des Gleichfeldes H_0 vgl. U. DOLEGA, Dissertation Leipzig 1954.

tischen Wechselfeldes senkrecht zum Gleichfeld H_0 in Spulenmitte sei, dann ist die dem Wechselfeld um $\pi/2$ phasenverschobene Komponente der induzierten Spannung (Absorptionssignal) proportional zu

$$\int v \cos \vartheta d\tau = \frac{x_0 \omega_0 T_2 H}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2} \times \int \frac{1 - \frac{\Delta H}{H}}{1 + N \frac{\Delta H}{H} \left(\frac{\Delta H}{H} - 2 \right)} \cos \vartheta d\tau, \quad (6)$$

mit

$$N = \gamma^2 H^2 T_1 T_2 (1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2)^{-1}, \quad (7)$$

da sowohl N als auch $\Delta H/H$ kleiner bzw. höchstens gleich eins sind, können wir den Nenner entwickeln und erhalten

$$U_{\pi/2} \sim \int v \cos \vartheta d\tau = \frac{x_0 \omega_0 T_2 H}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2} \left\{ \int \cos \vartheta d\tau + \sum_{m=1}^{\infty} A_m \int \left(\frac{\Delta H}{H} \right)^m \cos \vartheta d\tau \right\} \quad (8)$$

mit

$$A_m = \begin{cases} \frac{m}{2} \text{ bzw. } \frac{m-1}{2} \\ \sum_{k=0}^{\frac{m-1}{2} \text{ bzw. } \frac{m}{2}-1} \left(-\frac{1}{2} \right)^k (2N)^{m-k} \binom{m-k}{k} \\ - \sum_{k=0}^{\frac{m-1}{2} \text{ bzw. } \frac{m}{2}-1} \left(-\frac{1}{2} \right)^k (2N)^{m-k-1} \binom{m-k-1}{k} \end{cases} \quad (9)$$

Da die mit dem Wechselfeld in Phase befindliche Komponente der induzierten Spannung (Dispersionssignal) die gleiche H_1 -Abhängigkeit zeigt, gilt

$$U_0 \sim \int u \cos \vartheta d\tau = \frac{x_0 \omega_0 T_2^2 (\omega_0 - \omega) H}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2} \times \left\{ \int \cos \vartheta d\tau + \sum_{m=1}^{\infty} A_m \int \left(\frac{\Delta H}{H} \right)^m \cos \vartheta d\tau \right\}. \quad (10)$$

Die Gleichungen (8) und (10) gestatten somit bei gegebener Feldverteilung sowohl das Absorptionssignal wie auch das Dispersionssignal in beliebiger Näherung zu berechnen.

In erster Näherung, d.h. bei Vernachlässigung der Terme mit $(\Delta H_{x,y}/H)^m$ für $m > 1$ folgt

$$U_0, U_{\pi/2} \sim 1 - \left(1 - 2 \frac{\gamma^2 H^2 T_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2} \right) \times \frac{1}{V} \int \left(\frac{\Delta H_x}{H} \right) d\tau. \quad (11)$$

Die Amplitude des Signals wird also in erster Näherung unabhängig von der Feldinhomogenität, wenn die Bedingung $\gamma^2 H^2 T_1 T_2 = 1$ erfüllt ist. Das ist gleichzeitig im Fall homogener Felder die Bedingung für maximales Absorptionssignal [2]. Für $\gamma^2 H^2 T_1 T_2 \ll 1$ wird sowohl das Dispersionssignal als auch das Absorptionssignal ähnlich um den Faktor $1 - \frac{1}{V} \int \left(\frac{\Delta H_x}{H} \right) d\tau$ verkleinert. Für beliebige Werte des Parameters $\gamma^2 H^2 T_1 T_2$ treten jedoch Verformungen auf, und die Halbwertsbreite des Absorptionssignals ergibt sich zu

$$\omega_0 - \omega_{1/2} \approx \pm \frac{\sqrt{1 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2}}{T_2} \times \left(1 - \frac{\gamma^2 H^2 T_1 T_2}{1 + \gamma^2 H^2 T_1 T_2} \frac{1}{V} \int \left(\frac{\Delta H_x}{H} \right) d\tau \right). \quad (12)$$

Der Einfluß einer Inhomogenität bei der Spin-Echo-Methode.

Bei der Spin-Echo-Methode werden an die Proben nacheinander zwei HF-Impulse gelegt [3]. Nach dem zweiten Impuls tritt ein Spannungssignal auf, das sogenannte Echo, sofern die Larmorfrequenz mit dem eingestrahlten Hochfrequenz übereinstimmt. Bei der Berechnung des Einflusses einer Inhomogenität des Wechselfeldes auf die Echoamplitude benutzen wir einen von BLOCH und SIEGERT [6] bewiesenen Satz, wonach für die Resonanzerscheinungen von einem senkrecht zum Gleichfeld H_0 oszillierenden Feld n die mit dem Kern im Sinne der Larmorpräzession umlaufende Komponente wirksam ist. Wird das vorhandene Feld an der Stelle x, y, z dargestellt durch

$$H_x = 2 H_{x0} \cos \omega t \quad H_y = 2 H_{y0} \cos \omega t \\ H_z = H_0 + H_{z0} \cos \omega t,$$

so ist der hiervon wirksame Anteil

$$H_x = H_1 \cos (\omega t - \vartheta) \quad H_y = \mp H_1 \sin (\omega t - \vartheta) \\ H_z = H_0^2 \quad H_1^2 = H_{x0}^2 + H_{y0}^2;$$

ϑ ist hierbei wieder der Winkel zwischen dem Wechselfeld und der mit der Spulenachse zusammenfallenden x -Richtung. Das obere Vorzeichen bei H_y gilt wieder für positive gyromagnetische Verhältnisse und das untere für negative. Nennen wir den zeitlichen Abstand der beiden Impulse τ und ihre Dauer t_w , so liefert die Anwendung der BLOCHschen Theorie für die Magnetisierung in x -Richtung nach dem zweiten Impuls [3]

$$M_x = \left[(\gamma_0 H_0 \sin \gamma H_1 t_w) \left\{ \left(\sin^2 \frac{\gamma H_1 t_w}{2} \right) \exp \left(-\frac{t - \tau}{2 T_2^2} \right) - \left(\cos^2 \frac{\gamma H_1 t_w}{2} \right) \exp \left(-\frac{t^2}{2 T_2^2} \right) \right\} \cdot \exp \left(-\frac{t}{T_2} \right) - M_x(\tau) \right] \sin (\omega t - \vartheta) \quad (1)$$

T_2^x ist dabei ein Parameter, der die Inhomogenität des Gleichfeldes H_0 beschreibt.

Die in der Spule induzierte Spannung ergibt sich analog wie bei der Behandlung der Abtastmethode

$$U \approx -\frac{4\pi}{c} \frac{d}{dt} \frac{n}{l} \int M_x d\tau. \quad (1)$$

Die Echoamplitude wird also proportional zu

$$\int \sin \gamma H_1 t_w \sin^2 \frac{\gamma H_1 t_w}{2} \cos (\omega t - \vartheta) d\tau. \quad (1)$$

Setzen wir wieder $H_1 = H - \Delta H$, wobei H die halbe Amplitude der Komponente des magnetischen Wechselfeldes senkrecht zum Gleichfeld H_0 in Spulenmitte ist, so folgt nach einigen trigonometrischen Umformungen

¹ Für $H_{z0} \ll H_0$ kann die dem Gleichfeld überlagerte Wechselkomponente vernachlässigt werden. Wir haben davon schon bei der Behandlung der Abtastmethode Gebrauch gemacht.

ungen und Entwicklung:

$$\sim \int \left(\sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \frac{\alpha_2 + 2^{2m} \alpha_4}{(2m)!} \left(\frac{\Delta H}{H} \right)^{2m} (\gamma H t_w)^{2m} \right. \\ \left. + (-1)^m \frac{\alpha_1 + 2^{2m+1} \alpha_3}{(2m+1)!} \left(\frac{\Delta H}{H} \right)^{2m+1} (\gamma H t_w)^{2m+1} \right) \\ \cos \vartheta d\tau, \quad (16)$$

bei

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= -2 \cos \gamma H t_w \\ \alpha_2 &= 2 \sin \gamma H t_w \\ \alpha_3 &= \cos 2 \gamma H t_w \\ \alpha_4 &= -\sin 2 \gamma H t_w. \end{aligned} \quad (17)$$

mittels Gleichung (16) kann man bei gegebener Feldverteilung die Amplitude des Spin-Echos in beliebiger Näherung berechnen. In erster Näherung erhält man

$$\sim \sin \gamma H t_w \sin^2 \frac{\gamma H t_w}{2} - \frac{\gamma H t_w}{2} (\cos \gamma H t_w - \cos 2 \gamma H t_w) \\ \times \frac{1}{V} \int \left(\frac{\Delta H_x}{H} \right) d\tau. \quad (18)$$

Das Signal für exakt homogenes Wechselfeld hat sein erstes Maximum für $\gamma H t_w = 2\pi/3$. Der Faktor vor dem Integral verschwindet aber gerade für $\gamma H t_w = 2\pi/3$,

d.h. analog zum Absorptionssignal bei der Abtastmethode gilt für das Echo: Die Inhomogenität des Wechselfeldes ist in erster Näherung ohne Einfluß auf die Amplitude des Signals, wenn die Bedingung für maximales Signal bei homogenem Feld erfüllt ist.

Zusammenfassung.

Ausgehend von den BLOCHschen Gleichungen wird der Einfluß einer Inhomogenität des Hochfrequenzfeldes bei der magnetischen Kernresonanz untersucht. Für die Abtastmethode (langsamer Resonanzdurchgang) und die Spin-Echo-Methode werden Formeln angegeben, die in beliebiger Näherung bei gegebener Feldverteilung die magnetischen Kernresonanzsignale berechnen lassen. Es zeigt sich, daß in beiden Fällen in erster Näherung die Inhomogenität keinen Einfluß auf die Signalamplitude hat, sofern die Bedingung für maximales Signal bei homogenem Feld erfüllt ist.

Literatur. [1] LÖSCHE, A.: Exp. Techn. d. Phys. **1**, 19, 69 u. 128—143 (1954). — [2] BLOEMBERGEN, N., E. M. PURCELL u. R. V. POUND: Phys. Rev. (73), 679 (1948). — [3] HAHN, E. L.: Phys. Rev. (80), 580 (1950). — [4] BLOCH, F.: Phys. Rev. (70), 460 (1946). — [5] WANGSNES, R. K. u. F. BLOCH: Phys. Rev. (89), 728 (1953). — [6] BLOCH, F. u. A. SIEGERT: Phys. Rev. (57), 522 (1940).

Dr. HARRY PFEIFER,

Physikalisches Institut der Universität Leipzig,

Zur Theorie der NÉELschen „Zipfelmützen“ und der Koerzitivkraft des „Schlauchziehens“.

VON ROBERT BRENNER.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. Februar 1955.)

Einleitung.

Die Hysterese der ferromagnetischen Werkstoffe wird wesentlich mitbestimmt durch die Behinderung der 180°-Wandverschiebungen im steilen Teil der Magnetisierungsschleife. Als Hindernisse für die Bewegung der Blochwände sind bisher Gitterdeformationen, innere magnetische Streufelder, feindisperser Fremdkörper und Hohlstellen bekannt. Bei dem ferromagnetischen Material sind alle diese Störungen gleichzeitig, jedoch meist in recht verschiedenem Ausmaß vorhanden. Die Bewegungen der Wände geschehen unter ihrem Einfluß nicht gleichförmig, sondern ruckartig mit wechselnder Geschwindigkeit. Die Überwindung jedes Hindernisses stellt einen irreversiblen Vorgang dar. — Als Koerzitivkraft eines Grundbereiches von den Dimensionen eines WEISSschen Bezirkes nach Ablauf der 90°-Wandverschiebungen bezeichnet man jene äußere Feldstärke, die erforderlich ist, eine 180°-Wand über diesen Grundbereich hinwegzutreiben. Diese Koerzitivkraft wird jeweils durch jene Störungen bestimmt, die der Wandbewegung den stärksten Widerstand entgegenstellen. Sie schwankt statistisch von einem Grundbereich zum anderen. Ihr Mittelwert über alle Grundbereiche kann als guter Näherungswert für die Koerzitivkraft des vorliegenden Materials betrachtet werden, da beim Erreichen dieser mittleren Feldstärke die Hälfte aller 180°-Wandverschiebungen abgelaufen

und demnach die Magnetisierung des Materials auf den Wert Null gebracht sein sollte.

Ein Typus von irreversiblen Prozessen bei der Bewegung der 180°-Wände, der fallweise die Größe der Koerzitivkraft allein bestimmen kann, ist in letzter Zeit wiederholt beobachtet, fotografiert und gefilmt worden. Es ist dies der Vorgang des „Schlauchziehens“ (s. w. u.) in Magnetmaterialien mit Fremdkörpern oder Hohlstellen, die groß gegen die mittlere Dicke der Blochwände sind. Diese Erscheinung steht in engem Zusammenhang mit der Ausbildung der sogenannten „Zipfelmützen“ an besagten Fremdkörpern und Hohlstellen.

„Zipfelmützen“.

An Einschlüssen und Hohlstellen in einem ferromagnetischen Gitter bilden sich zipfelmützenförmige Sekundärbezirke, in denen die Magnetisierung in der der Orientierung der angrenzenden Oberfläche des Fremdkörpers zunächstliegenden leichten Magnetisierungsrichtung liegt (Abb. 1). Die hohe Dipolenergie, die an dem Fremdkörper durch die Beladung seiner Oberfläche auftreten würde, wird dadurch zum größten Teil vermieden; der Energieaufwand, der mit der Ausbildung der sekundären Bezirksstruktur verbunden ist, beträgt nur Prozente der ursprünglichen Dipolenergie. Die Wände der Zipfelmützen tragen kleine Flächenladungen, deren Größe für die Berechnung der

Die Zipfelmützen sollten sich demnach schon in verhältnismäßig kleinen Feldern beträchtlich dehnen bzw. verkürzen, falls sie nicht durch andere Gitterstörungen darin behindert werden. Dieser Effekt scheint bisher noch nicht experimentell untersucht worden zu sein. Die Untersuchung des Verhaltens bei stärkeren antiparallelen Feldern ist natürlich dadurch erschwert, daß man dazu die Ummagnetisierung des Primärbezirkes durch das Feld verhindern müßte.

Tabelle 2 gibt als Ergänzung einige Zahlenwerte für die Verringerung der Energie durch Ausbildung der Zipfelmützenstruktur in Eisen.

Tabelle 2.

d	E_{dipol}	$2 \cdot E_z$	$2 E_z : E_{\text{dipol}}$
4μ	$20 \cdot 10^{-5}$ erg	$6,5 \cdot 10^{-6}$ erg	3,16%
6	69	18,7	2,70
8	164	39,3	2,40
10	320	70	2,18

Die Ausbildung der Sekundärbezirke wird demnach mit wachsender Größe der Fremdkörper energetisch immer mehr begünstigt.

„Schlauchziehen“.

Der eingangs erwähnte irreversible Prozeß beim Hinweggehen einer 180° -Wand über einen Fremdkörper, der groß gegen die Wanddicke ist, besteht darin, daß die Wand einen oder zwei von dem Fremdkörper ausgehende, beim Fortschreiten der Wand immer länger werdende „Schläuche“, d. h. zylindrische Sekundärbezirke, hinter sich nachzieht. Diese Schläuche ersetzen die bei Abwesenheit von 180° -Wänden vorhandene Zipfelmützenstruktur, ihre Energie ist zunächst kleiner als die der letzteren, steigt aber mit wachsender Länge der Schläuche an. Um die 180° -Wand weiter zu bewegen, ja um sie nur in einer bestimmten Entfernung von dem Fremdkörper festzuhalten, ist demnach die Kraftwirkung eines äußeren Magnetfeldes erforderlich. Schließlich wird bei einer gewissen Entfernung der Wand von dem Einschluß die Schlauchstruktur energetisch ungünstiger als die Zipfelmützenstruktur, die Schläuche reißen von der Wand ab und schrumpfen zu Zipfelmützen der oben berechneten Gleichgewichtslänge zusammen¹. Die 180° -Wand, von dem Gegenzug der Schläuche befreit, schnellte unter der Einwirkung des Magnetfeldes quer durch den Grundbereich weiter, bis sie auf ein noch größeres Hindernis trifft. Der Prozeß des Schlauchziehens wird also letztlich durch das Abreißen der Schläuche irreversibel. —

Abschätzungen der Koerzitivkraft für den Fall, in dem sie von diesen Schlauchzieh-Prozessen wesentlich bestimmt wird, wurden von KONDORSKY [3] und von DIJKSTRA und WERT [4] gegeben.

KONDORSKY setzt voraus, daß die Fremdkörper oder Löcher in dem Material alle gleich groß sind (Durchmesser d). Ihr mittlerer Abstand voneinander sei s . Durch das Fortschreiten der 180° -Wand um dx vergrößert sich die Energie jedes Schlauches um $\pi d \gamma_{90} \sqrt{2} dx$, gleichzeitig wird durch das Umklappen der Spins in dem Volumen $s^2 \cdot dx$ die Energie $2 H J_s s^2 dx$

frei. Damit sich die Wand bewegen, also der Magnetisierungsvorgang ablaufen kann, muß demnach $2 H J_s s^2 \geq 2 \cdot \pi d \gamma_{90} \sqrt{2}$ sein (zwei Schläuche je Fremdkörper). KONDORSKY nimmt den Minimalwert der Feldstärke als Koerzitivkraft, d. h. er setzt

$$H_c \approx \frac{\pi \sqrt{2} \gamma_{90} d}{J_s s^2} = \frac{\pi \sqrt{2} \gamma_{90} d n_0^{2/3}}{J_s}, \quad (2)$$

wo n_0 die Zahl der Fremdkörper je Volumeneinheit ist.

DIJKSTRA und WERT haben sich überlegt, daß die Maximallänge der Schläuche einen Einfluß auf die Größe der Koerzitivkraft haben muß. Ist sie groß, so wird die Wand im Mittel an mehr Schläuchen gleichzeitig hängen, als wenn sie klein ist. Nimmt man die Grundbereiche quaderförmig mit den Kanten A, B, C an und ist n die Zahl der Fremdkörper im Grundbereich, l^* die Maximallänge der Schläuche, so hängt die Wand im Mittel gleichzeitig an $2 \frac{l^*}{A} n$ Schläuchen (wieder zwei Schläuche je Einschluß), wobei die räumliche Dichte der Einschlüsse als genügend klein anzunehmen ist, so daß sich die Schläuche gegenseitig nicht wesentlich stören. Für die Bewegung der Wand muß dann $2 H J_s AB \geq (2 n l^* / A) \gamma_{90} \pi \sqrt{2} d$ sein, die DIJKSTRA-WERTSche Abschätzung der Koerzitivkraft lautet dementsprechend:

$$H_c \approx \frac{\pi \sqrt{2} \gamma_{90} n l^* d}{A B C \cdot J_s} = \frac{\pi \sqrt{2} \gamma_{90} l^* d n_0}{J_s}. \quad (3)$$

DIJKSTRA und WERT identifizieren die Maximallänge der Schläuche zur Abschätzung der Koerzitivkraft mit der Zipfelmützenlänge im feldfreien Fall, d. h. sie berechnen sie aus Gl. (1) mit $H = 0$. Die übrigen Bezeichnungen sind diejenigen von Gl. (2).

1. Minimale Größe der Fremdkörper für Existenz der Gleichgewichtslängen der Zipfelmützen.

Gleichung (1) läßt sich hinsichtlich Existenz und Eigenschaften ihrer Lösungen am einfachsten untersuchen, wenn man sie in die Form

$$y = \ln y + B \quad (1a)$$

bringt, wobei

$$y = \frac{3 \pi \bar{\gamma}_{90} \pm 2 H J_s d}{\pi a J_s^2 d} \frac{l^2}{d^2}; \quad B = \ln \frac{16 \pi a J_s^2 d}{e^1 (3 \pi \bar{\gamma}_{90} \pm 2 H J_s d)}$$

($e = 2,71828 \dots$). Man überlegt sich leicht, daß (1a) nur dann reelle Lösungen besitzt, wenn $B \geq 1$. Für $B = 1$ ergibt sich $y = 1$, für $B > 1$ erhält man zwei Lösungen, von denen die eine größer, die andere kleiner als 1 ist. Diese Lösungen rücken mit wachsendem B auseinander.

Für $H = 0$ bedeutet dies folgendes: Die Gleichung (1) hat nur Lösungen für l bei

$$d \geq \frac{3 e^5 \bar{\gamma}_{90}}{16 a J_s^2}. \quad (4)$$

Eine Lösung ist größer als $\frac{e^{5/2}}{4} d$, die andere kleiner als $\frac{e^{5/2}}{4} d$. Wegen

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial l^2} = \frac{\pi^2 a J_s^2 d}{6} \frac{d^3}{l^3} \left(\frac{3 \bar{\gamma}_{90}}{a J_s^2 d} \frac{l^2}{d^2} - 1 \right)$$

entspricht die kleinere einem Maximum, die größere einem Minimum der Energie der Zipfelmütze. Für $d = 3 e^5 \bar{\gamma}_{90} / 16 a J_s^2$ fallen beide Lösungen zusammen.

¹ Siehe Abb. 12 von M. KERSTEN: „Reversible und irreversible Magnetisierungsänderungen längs der Hystereseschleife“ auf Seite 403 dieses Heftes.

E_z hat dann bei $l = (e^{5/2}/4) d$ eine horizontale Wendetangente.

Die Situation ist also folgende: Wenn der Einschuß größer als $3 e^5 \bar{\gamma}_{90}/16 a J_s^2$ ist, geht die Energie der Zipfelmütze unterhalb von $l = (e^{5/2}/4) d$ durch ein Maximum, fällt oberhalb dieses Wertes auf ein Minimum ab und steigt dann mit wachsender Länge der Mütze ständig an. Die bisher beobachteten Zipfelmützen scheinen durchwegs die Länge des diesem Energieminimum entsprechenden stabilen Gleichgewichtes aufzuweisen. Jedenfalls hat dies die Rechnung für einige mit Maßstäben versehene Zipfelmützenfotografien gezeigt.

Mit abnehmender Größe der Einschlüsse wird das Energieminimum immer flacher und verschwindet bei $d = 3 e^5 \bar{\gamma}_{90}/16 a J_s^2$, wo es mit dem Maximum zusammenfällt. Bei noch kleineren Einschlüssen existiert keine Gleichgewichtslänge nach Gl.

(1) mehr. — Für Eisen ($J_s = 1700$ Gauß, $\bar{\gamma}_{90} \approx 1$ erg/cm², $a = 0,05$) ergeben sich folgende kritische Werte:

$$d_{\min} = 1,92 \mu, \\ l_{\min} = 5,8 \mu.$$

Überaus interessant, vor allem auch für die Theorie der Koerzitivkraft, ist nun die Frage, ob für Einschlüsse, die kleiner als d_{\min} sind,

Abb. 3. Erweiterte sekundäre Bezirksstruktur um einen Fremdkörpereinschuß mit $d < d_{\min}$ (schematisch).

überhaupt keine stabile Zipfelmützenstruktur der bisher betrachteten einfachen Art mehr existiert. Es wäre möglich, daß E_z unterhalb des oben beschriebenen Maximums (d.h. bei kleineren Längen der Mütze) noch einmal durch ein Minimum geht, das auch noch bei $d < d_{\min}$ vorhanden ist. Dieses Gebiet ist der obigen vereinfachten Rechnung nicht zugänglich, da u. a. dort nicht mehr $N = (\pi d^2/l^2) (\ln \frac{4l}{d} - 1)$ gesetzt werden kann. Bei kurzen Zipfelmützen ist für die Annahme einer elliptischen Form überhaupt kein Anhaltspunkt gegeben.

Die Erfahrung spricht jedoch gegen die Möglichkeit einer Bildung von Zipfelmützen, die kürzer als $(e^{5/2}/4) d$ ($\approx 3 d$) sind. Alle bisher beobachteten Mützen sind länger. Außerdem müßten beim Schlauchziehen die Schläuche schon früher abreißen und in Zipfelmützen der kleineren Gleichgewichtslänge zurückspringen, wenn diese vorhanden wäre. Dies konnte ebenfalls noch nicht beobachtet werden.

Es scheint also (4) tatsächlich eine untere Grenze für die Größe von Einschlüssen mit einfacher Zipfelmützenstruktur darzustellen. — Was aber geschieht bei den kleineren Einschlüssen? Man ist hier auf Vermutungen angewiesen, da d_{\min} nicht mehr sehr weit von dem Größenbereich entfernt ist, in dem die Ausbildung einer sekundären Bezirksstruktur rund um den Einschuß gegenüber dem primären Dipol bereits energetisch ungünstig wird. Man kann aber vermuten, daß sich Einschlüsse, die nicht weit unterhalb d_{\min} liegen, durch Bildung einer erweiterten Bezirksstruktur nach dem Schema der obenstehenden Figur

(Abb. 3) künstlich vergrößern, so daß die Voraussetzungen für stabile Zipfelmützen gegeben sind.

Das Umschlagen der einfachen in die erweiterte Zipfelmützenstruktur und umgekehrt müßte man an ein und demselben Einschuß unter Zuhilfenahme äußerer Magnetfelder verfolgen können. Bei Anwesenheit eines äußeren Feldes ergibt sich nämlich für die Existenz der einfachen Struktur aus (1a) die Bedingung

$$d \geq \frac{3 \pi e^5 \bar{\gamma}_{90}}{2 J_s (8 \pi a J_s^2 \mp e^5 H)}, \quad (4b)$$

wobei das obere Vorzeichen für paralleles, das untere für antiparalleles Feld gilt. Ein Parallelfeld vergrößert also d_{\min} und sollte die einfache Zipfelmützenstruktur instabil machen, ein antiparalleles Feld verringert d_{\min} und sollte dementsprechend bei hinreichender Stärke den Übergang von der erweiterten zur einfachen Struktur ermöglichen.

2. Temperaturabhängigkeit der Zipfelmützenlänge

Die Gleichgewichtslänge der Zipfelmütze hängt von der Sättigungsmagnetisierung J_s , der Anisotropiekonstanten K und der Austauschenergie A ab, variiert also mit der Temperatur.

Man berechnet dl/dT am einfachsten aus der Gleichgewichtsbedingung (1) bei $H = 0$. Die temperaturabhängigen Größen sind dort J_s , a und $\bar{\gamma}_{90}$. Es ist $a \approx 2/(1 + 2 \pi J_s^2/K)$, $\bar{\gamma}_{90} = k \sqrt{AK}$ (k ein Proportionalitätsfaktor). Die Temperaturabhängigkeit von A ist nahezu dieselbe wie die von J_s^2 [5], man setzt also $A = b \cdot J_s^2$ und erhält

$$\frac{dl}{dT} = \left(\frac{\partial l}{\partial J_s} + \frac{\partial l}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial J_s} + \frac{\partial l}{\partial \gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial A} \frac{\partial A}{\partial J_s} \right) \frac{dJ_s}{dT} + \left(\frac{\partial l}{\partial a} \frac{\partial a}{\partial K} + \frac{\partial l}{\partial \gamma} \frac{\partial \gamma}{\partial K} \right) \frac{dK}{dT}.$$

Es sei $B = 2 a J_s \cdot d/3 \bar{\gamma}_{90}$. Aus Gl. (1) ist leicht zu ersehen, daß l mit wachsendem B monoton zunimmt, also stets $\partial l/\partial B > 0$ ist¹. In B sind alle temperaturabhängigen Parameter von l vereinigt. Man findet

$$\frac{\partial l}{\partial J_s} = \frac{8 K J_s d/3 \gamma}{2 \pi J_s^2 + K} \frac{\partial l}{\partial B}, \quad \frac{\partial l}{\partial a} = \frac{2 J_s^2 d}{3 \gamma} \frac{\partial l}{\partial B},$$

$$\frac{\partial l}{\partial \gamma} = - \frac{4 K J_s^2 d/3 \gamma}{2 \pi J_s^2 + K} \frac{\partial l}{\partial B};$$

$$\frac{\partial a}{\partial J_s} = - \frac{8 \pi K J_s}{(2 \pi J_s^2 + K)^2}, \quad \frac{\partial a}{\partial K} = \frac{4 \pi J_s^2}{(2 \pi J_s^2 + K)^2};$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial K} = \frac{\gamma}{2 K}, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial A} = \frac{\gamma}{2 A}, \quad \frac{\partial A}{\partial J_s} = \frac{2 A}{J_s}.$$

Damit wird

$$\frac{dl}{dT} = \frac{2 J_s d}{3 \gamma} \frac{2 \pi J_s^2 - K}{(2 \pi J_s^2 + K)^2} \frac{\partial l}{\partial B} \left(J_s \frac{dK}{dT} - 2 K \frac{dJ_s}{dT} \right). \quad (4c)$$

Bei Eisen ist dieser Ausdruck bis etwa 500°C positiv, oberhalb negativ (Abschätzung aus J_s : T - und K : T -Diagrammen).

Die Zipfelmützen an Einschlüssen und Löchern in Eisen sollten demnach mit steigender Temperatur wachsen, bei etwa 500° eine maximale Länge erreichen.

¹ Anm. b. d. Korr.:

$$\frac{\partial l}{\partial B} = d \left(\ln \frac{4l}{d} - 2 \right)^2 / 2l \left(\ln \frac{4l}{d} - \frac{5}{2} \right) > 0,$$

weil stets $l > d e^{5/2}/4$.

ziehen und sich dann wieder verkürzen. Die Größe der Längenvariation¹ ist nach (5) zu berechnen, erfordert aber umständliche numerische Rechnungen, da die Abhängigkeiten $J_s(T)$ und $K(T)$ nicht in funktionseller Form bekannt sind. Der Effekt beeinflußt die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivkraft des „Schlauchziehens“.

3. Berechnung der Abreißlänge der Schläuche.

Das Abreißen und Zurückspringen der Schläuche ist von dem Augenblick an möglich, in dem die Energie der Schlauchstruktur bis zur Größe der Energie der unter den vorliegenden Verhältnissen stabilen Zipfelmützenstruktur angewachsen ist. Vor dem Abreißen beobachtet man ein konisches Zuspitzen der Schläuche, das wahrscheinlich dann einsetzt, wenn die Energie des Schlauches die Energie der Zipfelmütze bereits überschritten hat, so daß das Abreißen mit einiger Verzögerung nach der Energiegleichung zwischen Schlauch und Mütze erfolgt.

Die theoretische Abreißlänge berechnet man aus der Bedingung $E_{schl} = E_z$. Die Energie des kreisylindrischen Schlauches setzt sich aus 90°-Wandenergie und der Energie der Wechselwirkung der Magnetisierung in seinem Inneren mit dem äußeren Feld zusammen. Sie beträgt

$$E_{schl} = \pi l_{schl} d \left(\bar{\gamma}_{90}^{(s)} + \frac{H J_s}{4} d \right).$$

Die Energie der Zipfelmütze im Gleichgewicht beträgt unter Berücksichtigung von (5)

$$E_z = \frac{\pi}{6} l_z d (3 \pi \bar{\gamma}_{90}^{(z)} + 2 H J_s d + \pi a J_s^2 d^3 / l_z^2).$$

Somit ergibt sich als theoretische Abreißlänge des Schlauches

$$l_{schl}^* = l_z \frac{6 \pi \bar{\gamma}_{90} + 4 H J_s d + 2 \pi a J_s^2 d^3 / l_z^2}{12 \bar{\gamma}_{90} + 3 H J_s d}, \quad (6)$$

wobei noch vorausgesetzt ist, daß man die mittleren 90°-Wandenergien für Schlauch und Mütze als annähernd gleich annehmen kann. — Aus (6) kann man die Abreißlänge für jeden Spezialfall ermitteln. Allerdings ist dazu noch die Zipfelflänge l_z für die vorliegenden Verhältnisse (Größe des Fremdkörpers und des angelegten Feldes) zu berechnen.

Allgemein kann man sagen, daß bei sehr großen Einschlüssen die magnetischen Terme mit $H J_s$ in (6) überwiegen, auch bei kleinen Feldern. Es ist dann $l_{schl}^* : l_z = 1,33$. Dasselbe gilt bei starken Feldern für Einschlüsse jeder Größe. In jenen Fällen, in denen in (6) die Wandenergieterme überwiegen (das ist bei Einschlüssen oberhalb etwa $d = 10 \mu$ und kleinen Feldern), ist $l_{schl}^* : l_z \approx \frac{\pi}{2} = 1,57$, nähert sich aber mit wachsendem d dem Wert 1,33.

Beispiel: Von B. ELSCHNER fotografiierter Abreißvorgang (Zitat 6, Seite 298; s. a.²) in Si-Fe ($J_s = 1580$ G, $a = 0,04$, $\bar{\gamma}_{90} = 1,4$ erg/cm²). Die Zipfelmützen haben laut beigegebenem Maßstab ungefähr die Länge 73μ und den Durchmesser 7μ , es ist also $l/d \approx 10$. Das Abreißen erfolgte bei der Induktion

$B = 17600$ Gauß, d. h. bei einer Feldstärke von etwa 5 Oe. Die Ausmessung der Abreißlänge ergibt $l_{schl}^* : l_z \approx 3:2$. Nach Gleichung (6) beträgt die theoretische Abreißlänge

$$l_{schl}^* = l_z \frac{6 \pi \cdot 1,4 + 4 \cdot 5 \cdot 1580 \cdot 7 \cdot 10^{-4} + 2 \pi \cdot 0,04 (1580)^2 \cdot 7 \cdot 10^{-4} (1/100)}{12 \cdot 1,4 + 3 \cdot 5 \cdot 1580 \cdot 7 \cdot 10^{-4}} = l_z \frac{52,9}{33,4} = 1,58 l_z,$$

in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert.

4. Kritik der Koerzitivkraftformeln von KONDORSKY und von DIJKSTRA und WERT.

Die KONDORSKYSche Formel (2) gilt offenbar nur unter zwei einschränkenden Voraussetzungen. Erstens müssen die Fremdkörper ein kubisches Gitter parallel zum Kristallgitter bilden, und zweitens darf die Gitterkonstante der Fremdkörperverteilung nicht kleiner als $l_{schl}^* / \sqrt{2}$ sein (l_{schl}^* die Abreißlänge der Schläuche), um zu gewährleisten, daß je s^2 Quadratzentimeter der 180°-Wand mit nicht mehr als einem Einschluß durch Schläuche verbunden sind.

Die Formel von DIJKSTRA und WERT (3) vermeidet die letztere Einschränkung durch Einführung der Maximallänge der Schläuche, die man allerdings besser durch die eben berechnete Abreißlänge wiedergibt, als durch die Gleichgewichtslänge der Zipfelmützen im feldfreien Fall. Die erste Voraussetzung ist damit aber offenbar noch nicht beseitigt.

Beide Formeln lassen zwei Umstände unberücksichtigt, die für die Größe der Koerzitivkraft von wesentlicher Bedeutung sind: Die räumliche Verteilung der Einschlüsse und die Tatsache, daß die 180°-Wand nicht nur Schläuche hinter sich herzieht, sondern auch von Schläuchen gezogen wird, die ihr im Verlauf ihrer Bewegung von den Einschlüssen entgegenspringen¹.

a) Einfluß der Fremdkörperverteilung auf die Koerzitivkraft.

Die Koerzitivkraft eines Grundbereiches ist jene Feldstärke, die erforderlich ist, um eine 180°-Wand durch den ganzen Bereich hindurchzutreiben. Die Wand trifft im Verlauf ihrer Bewegung auf Hindernisse unterschiedlicher Größe. Die Koerzitivkraft ist aber offenbar nicht durch die mittlere Größe dieser Hindernisse, sondern allein durch das größte vorhandene Hindernis bestimmt. Für den speziellen Mechanismus des Schlauchziehens bedeutet das folgende: In fremdkörperarmen Gebieten hängt die Wand an einer kleineren, bei Fremdkörperanhäufungen an einer größeren Anzahl von Schläuchen. Nur bei regelmäßiger Anordnung der Einschlüsse fällt die durchschnittliche mit der maximalen Schlauchzahl zusammen.

Über die räumliche Verteilung der Fremdkörper (z.B. Ausscheidungen) ist recht wenig bekannt. Speziell für Ausscheidungen spielen die Begrenzungen

¹ B. ELSCHNER [6] konnte bei Si-Fe zwischen Zimmertemperatur und 90°C keine deutliche Längenänderung der Zipfelmützen feststellen. Leider erstreckte sich die Beobachtung nicht auf höhere Temperaturen.

² Siehe Fußnote 1 auf Seite 393.

¹ Es gibt gleichwohl Fälle, in denen z.B. die Formel von KONDORSKY nicht nur die Größenordnung der Koerzitivkraft, sondern auch die Abhängigkeit vom Volumenanteil der Fremdphase gut wiederzugeben vermag. Vgl. für Fe₃C-Ausscheidungen in Eisen, Seite 70, Fig. 3 in der Mitteilung [7] von KERSTEN.

der Mosaikblöcke eine gewisse Rolle. Man kann deshalb annehmen, daß die praktisch vorkommenden Verteilungen irgendwo zwischen strenger Gitterstruktur und völliger Regellosigkeit liegen. Die beiden Grenzfälle kann man mit gutem Gewissen ausschließen¹.

Bei den Formeln (2) und (3) könnte es so scheinen, als ob die Annahme einer „mittleren Entfernung s der Einschlüsse“ bzw. einer „mittleren Zahl von Schläuchen“ alle möglichen Verteilungen zulassen und mitberücksichtigen würde. Sie berücksichtigt sie tatsächlich nur insofern, als bei beliebiger Verteilung der Einschlüsse diese Formeln die Feldstärke für die Überwindung des „mittleren Hindernisses“ liefern. Diese ist aber, wie gesagt, nur beim Grenzfall der gitterartigen Verteilung mit der Koerzitivkraft identisch.

b) Das Anspringen der Schläuche an die bewegte 180° -Wand.

Bei der Annäherung einer 180° -Wand an einen Einschluß wird in jedem Fall ein Stadium erreicht, in dem die Energie durch Ausbildung einer Schlauchstruktur anstelle der Zipfelmützenstruktur verkleinert werden kann. Die Zipfelmützen springen an die Wand an, indem sie sich zu Schläuchen verlängern, der Einschluß tritt mit der sich nähernden Wand in Wechselwirkung. Beim weiteren Fortschreiten der Wand verkürzen sich die Schläuche, ihre Energie wird kleiner, sie ziehen die Wand an die Einschlüsse heran.

An Schnittflächen (Bitterstreifenmethode) wird dieses Anspringen der Schläuche etwa in der Hälfte der Fälle beobachtet. Dies hat seinen Grund darin, daß in diesem Fall die Ladungen auf der Zipfelmütze und auf dem Ende der 180° -Wand in der Schnittfläche sich entweder anziehen oder abstoßen. Bei Ladungen gleichen Vorzeichens gelangt die Wand meist bis an das Ende der Zipfelmütze, bevor der Schlauch gebildet wird. — Im Inneren des Ferromagnetikums kommt es nur dann zu einer nennenswerten magnetischen Wechselwirkung zwischen Zipfelmütze und 180° -Wand, wenn diese in etwa demselben Ausmaß wie die Spitze der Zipfelmütze gekrümmt und entsprechend stark geladen ist. Man kann demnach damit rechnen, daß das Anspringen dort stets erfolgt². — Die Anspringlänge der Schläuche ist bei kleinen äußeren Feldern kaum verschieden von der Abreißlänge. Bei größeren Feldern ($H \gtrsim 1$ Oe) macht

¹ Man kann sich von einer Berechnung der Koerzitivkraft des Schlauchziehens mit Verteilungsansätzen, die sich durch ihre relative Einfachheit oder Plausibilität anbieten, nicht viel versprechen. Die Koerzitivkraft ergäbe sich dann als Funktion von ein oder mehreren Verteilungsparametern, die einer Messung kaum zugänglich sind, also eine ähnliche Rolle spielen würden, wie die Spannungsparameter bei der Spannungstheorie der Koerzitivkraft oder die Korrelationslänge bei den Rechnungen von NÉEL. Koerzitivkraftformeln dieser Art haben praktisch lediglich den Wert von Definitionsgleichungen für diese „verborgenen Parameter“.

² Das Anspringen erfolgt unter der Kraftwirkung des magnetisierenden Feldes, das die 90° -Drehung der Spins in dem Bereich zwischen Zipfelmütze und 180° -Wand bei der Ausbildung des Schlauches begünstigt. Ausgelöst wird der Vorgang durch die thermischen Schwankungen der Spinorientierung. Man hat hier aber, wahrscheinlich noch mehr als beim Abreißen der Schläuche, wie bei allen derartigen Vorgängen mit Verzögerungen durch kleine Störungen des Spingitters zu rechnen.

sich aber der Umstand bemerkbar, daß Zipfelmütze und Schlauch nun in einem antiparallel zum Feld magnetisierten Primärbezirk liegen, während bei Abreißen die umliegende Magnetisierung parallel zum Feld ist. Anspring- und Abreißlänge sind dann verschieden¹.

Der Umstand, daß die 180° -Wände in Gebieten die hinreichend dicht mit Einschlüssen besetzt sind stets an zwei verschiedenen Arten von Schläuchen hängen — nämlich solchen, die sie nach vorne, und solchen, die sie nach hinten ziehen — kompliziert die Berechnung der Koerzitivkraft nicht unbeträchtlich. Die räumliche Verteilung der Einschlüsse ist nun dann belanglos, wenn ihr mittlerer Abstand groß gegenüber der Abreiß- und Anspringlänge der Schläuche ist. Dann ist aber auch die Teilchendichte meist zu gering, als daß das Schlauchziehen der für die Koerzitivkraft entscheidende irreversible Prozeß sein könnte. — Bei großer Teilchendichte hängt die Wand im Mittel an gleichvielen Schläuchen von jeder Art, es werden pro Zeiteinheit ebenso viele abreißen wie anspringen. Je größer die Teilchendichte, um so kleiner die Schwankungen der Gleichgewichtsfeldstärke, die sich dabei ergeben. Man sollte demnach erwarten, daß die Koerzitivkraft des Schlauchziehens mit wachsender Teilchendichte wieder abnimmt.

Nach diesen Gesichtspunkten kann man mit folgender Abhängigkeit der Koerzitivkraft des Schlauchziehens von der räumlichen Dichte der Einschlüsse rechnen: Bei kleinen und bei großen Teilchendichten ist die Koerzitivkraft klein, ihren größten Wert erreicht sie dann, wenn der mittlere Abstand der Einschlüsse in die Größenordnung der Anspring- und Abreißlänge der Schläuche fällt. Da letztere von der Größe der Einschlüsse abhängt, ist dabei anzunehmen, daß alle Einschlüsse annähernd gleich groß sind (Würde man außer der räumlichen auch noch eine Größenverteilung der Einschlüsse berücksichtigen, so wäre an eine Berechnung der Koerzitivkraft für das Schlauchziehen kaum zu denken.)

Noch durchaus unklar ist aber die Frage, ob überhaupt bei Einschlüssen, die Zipfelmützen und Schläuche ausbilden, das Schlauchziehen selbst die größte Feldstärke unter allen Teilvorgängen erfordert. Es wäre denkbar, daß der Beginn des Schlauchziehensprozesses, d. h. das Herausziehen der 180° -Wand aus der Ebene, in der der Einschluß liegt, eine größere Feldstärke erfordert. Es ist schwierig, diese Frage rechnerisch zu klären, soll aber versucht werden. Die Untersuchung derartiger feinerer Details des Vorganges mit der Bitterstreifenmethode wird dadurch erschwert, daß die Wandbewegung ständig von Einschlüssen oder anderen Hindernissen beeinflusst wird, die außerhalb des Sehfeldes liegen.

Die obige Vermutung wird durch die Beobachtung bestärkt, daß die Wand in der Mittelebene des Einschlusses hängen bleibt und erst bei einem Betrag der Feldstärke herausspringt, der das anschließende Schlauchziehen mit Leichtigkeit zu ermöglichen scheint. Dieser Sprung geht meist gleich über die Abreißlänge der Schläuche hinweg, vielfach bleibt aber die Wand vor dem Abreißen der Schläuche an den angegebenen Gründen hängen. Diesem letzteren

¹ Man berechnet die Anspringlänge aus Gl. (6), indem man dort H durch $(-H)$ ersetzt.

Umstand verdankt man die Fotografien einzelner Phasen des Schlauchzieh- und -abreißvorganges.

Zusammenfassung.

An Fremdkörpereinschlüssen und Hohlstellen in ferromagnetischen Kristallen werden aus energetischen Gründen zipfelmützenförmige, von 90° -Blochwänden begrenzte Sekundärbezirke ausgebildet. Derartige sekundäre Bezirksstrukturen wurden von L. NÉEL vorausgesagt und bald darauf auch experimentell gefunden. Die Theorie dieser Gebilde wird hier durch eine Untersuchung der Abhängigkeit ihrer Größe von der Anwesenheit äußerer Magnetfelder und von der Temperatur, sowie durch die Ableitung einer Existenzbedingung hinsichtlich der Größe der Einschlüsse erweitert. Die Kenntnis der Struktur der Zipfelmützen ist namentlich für die Theorie der Koerzitivkraft von Bedeutung. Im Verlauf der Magnetisierung (im Hinblick auf die Koerzitivkraft sind vor allem die Barkhausensprünge im steilen Teil der Hystereseschleife von Interesse) gehen 180° -Blochwände

über die Einschlüsse und Hohlstellen hinweg, wobei sich die Zipfelmützenstrukturen zu Schlauchstrukturen ausbilden („Schlauchziehen“). Beim Fortschreiten der Wände reißen die Schläuche ab. Ihre Abreißlänge wird hier berechnet. Die auf den Schlauchziehprozeß gegründeten Koerzitivkraftformeln von E. KONDORSKY und von L. J. DIJKSTRA und C. WERT werden durch die Berechnung der Abreißlänge der Schläuche ergänzt. Schließlich werden diese Formeln einer Kritik hinsichtlich ihrer Voraussetzungen unterzogen.

Literatur. [1] NÉEL, L.: Cah. de Phys. **25**, 1 (1944). — [2] WILLIAMS, H. J., R. M. BOZORTH und W. SHOCKLEY: Phys. Rev. **75**, 155 (1949). — [3] KONDORSKY, E.: Dokl. A. N. SSSR. **68**, 37 (1949). — [4] DIJKSTRA, L. J. u. C. WERT: Phys. Rev. **79**, 979 (1950). — [5] NÉEL, L.: Ann. Univ. Grenoble, XXII, 343 (1946). — [6] ELSCHNER, B.: Ann. Phys. **13**, 290 (1953). — [7] KERSTEN, M.: Physikal. Z. **44**, 70. (1943).

Dr. ROBERT BRENNER,
Laboratorium der Vacuumschmelze AG
Hanau, Grüner Weg 37.

Berichte.

Reversible und irreversible Magnetisierungsänderungen längs der Hystereseschleife*.

Von M. KERSTEN.

Mit 18 Textabbildungen.

(Eingegangen am 2. März 1955.)

A. Einleitung.

Die Physik der Elementarvorgänge längs der ferromagnetischen Hystereseschleife ist im letzten Jahrzehnt durch einige besondere Anstöße stark gefördert worden. Von der experimentellen Seite her hat die schon früher bekannte Methode der optischen Beobachtung von Magnetisierungsvorgängen mit den sogenannten Bitterstreifen überraschende Erkenntnisse gebracht, wobei die Aufnahme bewegter Blochwände und sonstiger dynamischer Vorgänge im Film einen Höhepunkt der experimentellen Forschung darstellte. Von der theoretischen Seite her gingen nachhaltige Anregungen aus von neuen Erkenntnissen über die maßgebende Wirkung heterogener Gefügeeinschlüsse auf reversible und irreversible Verschiebungen der Blochwände. Besonders überraschend waren die theoretische Vorhersage der sekundären WEISSschen Elementarbezirke in der Umgebung hinreichend großer Einschlüsse durch L. NÉEL im Jahre 1944 und die spätere experimentelle Entdeckung dieser eigentümlichen Gebilde durch WILLIAMS.

Weitere wesentliche Anregungen entstanden durch die Anwendung ferromagnetischer Werkstoffe bei Wechselstrom geringer und hoher Frequenz. Relaxations- und Resonanzerscheinungen, die teilweise mit dem mechanischen Drehimpuls des Elektrons verknüpft sind, führten zu fruchtbaren Erkenntnissen über frequenzabhängige Elementarvorgänge.

So ergab sich im letzten Jahrzehnt ein erweitertes Gesamtbild der Grundvorgänge längs der Hystereseschleife.

schleife, das teilweise noch recht widerspruchsvoll ist und dringend einer besseren Klärung und Vereinheitlichung bedarf.

In der folgenden kurzen Übersicht will ich mich darauf beschränken, einige wesentliche Erkenntnisse über elementare Magnetisierungsvorgänge nach bekannten Ergebnissen der letzten Jahre möglichst anschaulich darzustellen. Die verfügbare Vortragszeit läßt dabei nur eine etwas willkürliche und stark beschränkte Auswahl zu. Es ist auch nicht möglich, auf die seit mehr als 10 Jahren bekannten physikalischen Grundlagen der Blochwand und der maßgebenden Werkstoffkonstanten, wie Sättigungsmagnetisierung M_s , Konstante K_1 der Kristallanisotropie und Magnetostriktion λ_s , mehr als ganz flüchtig nochmals einzugehen. Ich verweise hierzu auf die bekannten zusammenfassenden Darstellungen ([a] bis [g]). Schließlich beschränke ich mich auf die Physik der quasistatischen Hystereseschleife, die man bei hinreichend langsamen Feldänderungen erhält. Die nicht weniger interessanten neueren Forschungsergebnisse über dynamische Vorgänge im Wechselfeld bleiben hier unberücksichtigt.

B. Zur Physik der Blochwand.

1. Bitterstreifen als optisch sichtbare Spuren der Blochwände.

Seit etwa 20 Jahren unterscheidet man zwei verschiedene Arten der elementaren Magnetisierungsänderung längs der Hystereseschleife, „Drehungen“ und „Wandverschiebungen“. Unter dem Begriff „Drehung“ versteht man das *gleichzeitige* Einschwenken der spontanen Magnetisierung bzw. der unter sich

* Erweiterte Fassung eines Vortrages auf der Physikertagung in Innsbruck. (Vgl. Auszug in „Physikertagung Innsbruck“, Physik-Verlag, Mosbach/Baden 1954.)

parallelen Elektronenspins eines WEISSschen Bezirkes in die Richtung des zunehmenden äußeren Feldes H . Derartige Drehungen finden im allgemeinen besonders bei der Einmündung in die Sättigungsmagnetisierung statt.

Bei dem Vorgang der Wandverschiebung unter dem Einfluß einer Feldänderung bleibt die spontane Magnetisierung der beteiligten Nachbarbezirke im wesentlichen in der Ausgangslage festgehalten. Ledig-



Abb. 1. Bitterstreifen auf Siliziumeisen (3,6% Si) nach mechanischem Polieren, ohne äußeres Magnetfeld.



Abb. 2. Bitterstreifen auf Siliziumeisen (3,6% Si) nach elektrolytischem Polieren, ohne äußeres Magnetfeld.

lich die Grenzschicht zwischen beiden Bezirken, die zuerst BLOCH theoretisch behandelt hat, verschiebt sich so, daß sich derjenige Bezirk auf Kosten des Nachbarn vergrößert, dessen Magnetisierung den kleineren Winkel zum wachsenden Feld H aufweist. Bei beiden Elementarvorgängen nimmt also die resultierende Magnetisierung M des Werkstoffes in der Feldrichtung mit steigender Feldstärke H zu.

Heute beobachtet man solche Wandverschiebungen mit vielen eindrucksvollen Einzelheiten unmittelbar im bewegten Filmbild und hat dabei selbst kühne theoretische Voraussagen weitgehend bestätigen können. Zur Erinnerung an diese viel angewandte optische Sichtbarmachung zeigt Abb. 1 Bitterstreifen

auf der polierten Oberfläche von drei Nachbarkristallen aus technischem Silizium-Eisen¹. Diese Probe wurde mechanisch poliert, die Probe von Abb. 2 dagegen elektrolytisch. Die deutlich sichtbaren Bitterstreifen entstehen bekanntlich durch das Ansammeln feiner körniger ferromagnetischer Kolloid-Teilchen aus einer flüssigen Aufschwemmung in einem Tropfen, der sich in dünner Schicht zwischen Kristalloberfläche und Deckglas befindet. Bei seitlicher Beleuchtung erscheinen die Pulverwälle, die sich längs der Blochwände absetzen, hell gegenüber der Umgebung. Bei lotrechten Lichteinfall im Metallmikroskop sieht man sie dunkel auf hellem Untergrund. Beim mechanischen Polieren wird eine dünne Oberflächenschicht so stark verformt, daß man nicht so wie beim elektrolytischen Polieren einwandfreie Rückschlüsse auf den magnetischen Zustand im Inneren des Werkstoffes ziehen kann. Abb. 1 und Abb. 2 wurden ohne Anlegen eines magnetischen Feldes im jungfräulichen Zustand gewonnen.

Abb. 3 (a und b) zeigt ein weiteres Beispiel für den gleichen Werkstoff mit zusätzlicher Angabe der Magnetisierungsrichtungen in den WEISSschen Bezirken [1]. Es sind elegante Methoden zur experimentellen Bestimmung dieser einzelnen Magnetisierungsrichtungen unter dem Mikroskop entwickelt worden [2]. Die regelmäßige Anordnung der Bitterstreifen auf Abb. 3a gegenüber Abb. 2 beruht darauf, daß die Oberfläche des oberen Kornes (Abb. 3a) fast genau parallel zu einer Würzelfläche (100) liegt, während das untere Nachbarkorn ähnlich wie bei Abb. 2 schräg zu dieser Fläche geschnitten wurde.

Auf Abb. 3b ist eine grundlegende Gesetzmäßigkeit zu erkennen, die bei der Erforschung des Ferromagnetismus im letzten Jahrzehnt eine entscheidende Rolle spielte. Die Magnetisierungsrichtungen sind nämlich so angeordnet, daß die Normalkomponente der Magnetisierung beim Durchgang durch eine Blochwand möglichst keinen oder nur einen sehr kleinen Sprung erleidet. Infolgedessen entstehen keine oder nur sehr schwache freie magnetische Ladungen an den Blochwänden im Inneren des Körpers. Wenn man in Abb. 3b einen beliebigen Elementarbezirk umpolen würde, so würden an gewissen Grenzen dieses Bezirkes starke Nord- bzw. Südpole auftreten, verbunden mit einer hohen Energie des entsprechenden Streufeldes. Demgegenüber ist die experimentell festgestellte Anordnung der Pfeile in Abb. 3b energetisch günstiger und deshalb von der Natur bevorzugt. Auf die große Bedeutung dieser Gesetzmäßigkeit hat besonders NÉEL in sehr fruchtbarer Weise aufmerksam gemacht. Wir werden diesem wichtigen energetischen Prinzip noch mehrfach begegnen.

Läßt man nun auf diesen jungfräulichen Ausgangszustand ein langsam wachsendes Feld einwirken, so verschieben sich die Bitterstreifen, und man sieht oder filmt unmittelbar die elementaren Wandverschiebungen auf der Oberfläche des Werkstoffes. Jeder, der solche Bewegungsfilme gesehen hat, ist beeindruckt von den überraschenden Möglichkeiten einer optischen Technik, von der noch viele schöne Ergebnisse zu erwarten sind.

Abb. 4 zeigt eine bekannte schematische Darstellung der Blochwand und zugleich eine anschau-

¹ Unveröffentlichte Aufnahme von R. REINBACH, Vakuumschmelze AG.

liche Erklärung für die Kraftwirkung, die sie auf die Kolloid-Teilchen der Bitterstreifen ausübt. Im linken Elementarbezirk ist die Magnetisierung nach hinten gerichtet, im rechts benachbarten nach vorn. In der dazwischen liegenden Übergangsschicht ändern die Elektronenspins allmählich ihre Richtung, so daß eine 180° -Blochwand mit endlicher Halbwertsdicke δ entsteht. Im Falle der Abb. 4 weisen die Nordpole der schematisch dargestellten Elektronenspins in der Mitte der Blochwand nach oben. Das wird durch die Buchstaben N angedeutet. Von diesen Polen im Bereich der Blochwand gehen die magnetischen „Kraftlinien“ aus, an denen die Kolloidteilchen der Bitterstreifen haften. Bei einer Wandverschiebung durch Feldänderung werden diese Teilchen in ihrer Ausgangslage durch thermische Bewegung der Flüssigkeits-

RING entwickelte Verfahren [3], das sich an frühere experimentelle Beobachtungen von K. SIXTUS anschloß. Es ist eine rechteckförmige Hystereseschleife dargestellt, wie man sie nach F. PREISACH beispielsweise an dünnen Drähten einer Eisen-Nickel-Legierung mit positiver Magnetostraktion (z.B. 60 Ni, 40 Fe) bei hinreichend starker Zugspannung findet. Ohne Ummagnetisierungskeime ist diese Schleife

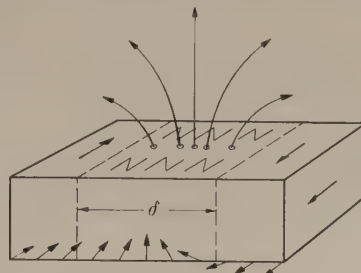


Abb. 4. Zur Entstehung von Streufeldern an Blochwänden auf der Oberfläche der Versuchsproben.

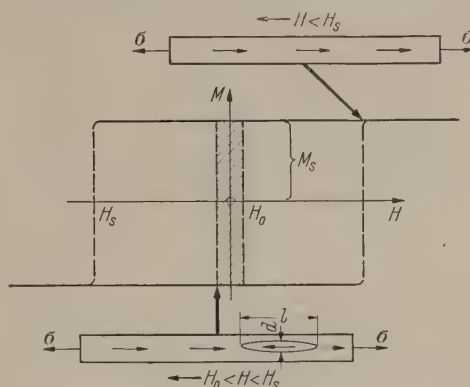
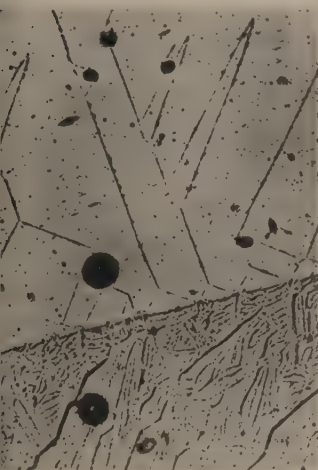
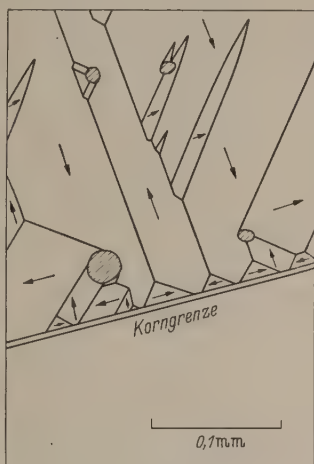


Abb. 5. Ummagnetisierungskeim bei rechteckförmiger Hystereseschleife.



a

Abb. 3a. WEIRSSCHE Elementarbezirke an der Oberfläche von Siliziumeisen (3,6% Si), ohne äußeres Feld. Nach B. ELSCHNER [1].



b

Abb. 3b. Richtungen der spontanen Magnetisierung in den einzelnen Bezirken (vgl. Abb. 3a).

molekel wieder aufgeschwemmt. Andere Teilchen setzen sich jedoch an dem jeweiligen Ort der bewegten Wand wieder sehr schnell ab, wenn ihr Durchmesser passend gewählt ist. Das ergibt bei genügend langsamer Feldänderung die Möglichkeit der dynamischen Beobachtung und Verfilmung von Wandverschiebungen.

2. BARKHAUSEN-Sprünge und Ummagnetisierungskeime.

Ähnlich wie einer Seifenblase kommt den Blochwänden bekanntlich eine bestimmte Flächenenergie γ zu, die im rekristallisierten Eisen bei einer 90° -Wand etwa $0,7 \text{ erg/cm}^2$ beträgt. Diese Wandenergie ist verursacht durch die Austauschwechselwirkung beim Verdrehen benachbarter Spins aus der Parallellage um einen kleinen Winkel und außerdem durch das Herausdrehen der Spins in der Blochwand aus den energetisch bevorzugten Lagen in den beiden benachbarten Bezirken. Daher läßt sich die Wandenergie γ in bekannter Weise aus der CURIEtemperatur T_c und der Anisotropiekonstante K_1 berechnen. Für die experimentelle Bestimmung von γ gibt es verschiedene Methoden, die recht gute Übereinstimmung mit den theoretischen Abschätzungsformeln ergaben.

Schon lange bekannt ist die Bestimmung von γ aus der Untersuchung der künstlichen Ummagnetisierungskeime. Abb. 5 erinnert an dieses zuerst von W. DÖ-

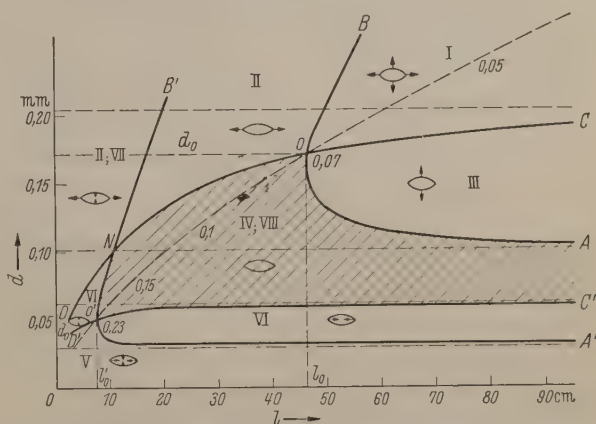


Abb. 6. Keimdiagramm nach CHRISTA GREINER [4]. l = Keimlänge, d = Keimdicke. Draht aus einer Legierung (60 Ni, 40 Fe) mit $H_0 = 0,08 \text{ Oe}$ im homogenen Längsfeld $H = 0,15 \text{ Oe}$.

viel breiter als nach der Erzeugung eines Ummagnetisierungskeimes durch ein örtlich kurzzeitig eingeschaltetes Zusatzfeld. Der BARKHAUSENSprung geht in diesem zweiten Fall von dem künstlichen Ummagnetisierungskeim aus und besteht einfach in der sehr schnellen Vergrößerung dieses Keimes auf Kosten der Umgebung. Das äußere Feld H liefert die Antriebskraft und bestimmt die Geschwindigkeit des Ablaufes. H_0 ist die „kritische“ Feldstärke, die auch bei günstigsten Keimen zum Ablauf des BARKHAUSENSprungs mindestens benötigt wird. Die „Startfeld-

stärke“ H_s hängt stark ab von den örtlichen Möglichkeiten zur Bildung natürlicher Ummagnetisierungskeime.

Analog zur Messung der Oberflächenspannung von Flüssigkeitströpfchen oder Seifenblasen läßt sich nun die Wandenergie γ aus der Beobachtung des Wachstums oder der Schrumpfung von Ummagnetisierungskeimen unter verschiedenen äußeren Bedingungen entnehmen. Die hohe Streufeldenergie eines solchen Keimes, dessen Enden starke Nord- und Südpole sind, macht die Messung natürlich etwas verwickelter als beim Flüssigkeitstropfen. Als Beispiel zeigt Abb. 6 ein Diagramm für das Wachstum und die Schrumpfung von Ummagnetisierungskeimen, das CHRISTA GREINER ausgemessen und veröffentlicht hat [4]. Ebenso wie bei den bekannten älteren Diagrammen [3], die noch keine Meßergebnisse über die Schrumpfbereiche enthielten, ist auf der Abszisse die gemessene Länge l , auf der Ordinate die gemessene Dicke d der sehr langgestreckten Keime aufgetragen (vgl. [3] und

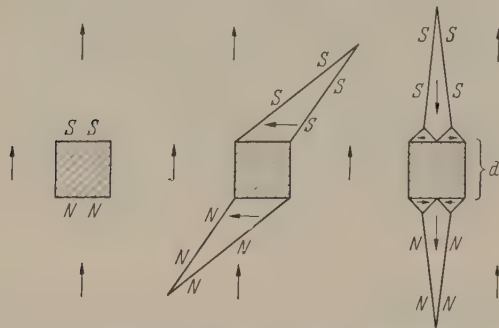


Abb. 7. „Domaines secondaires“ (Spieße, Zipfelmützen, spikes), schematisch nach NÉEL [5].

[9]). Die eingezeichneten Kurven trennen die Gebiete, in denen im vorliegenden Falle bei der festgehaltenen Feldstärke $H = 0,15$ Oe entweder der Keim stabil ist oder wächst oder schrumpft. Die Pfeile in den Ellipsen deuten an, ob in dem betreffenden Bereich Dicken- oder Längenwachstum bzw. Dicken- oder Längenschrumpfung stattfindet. Es fehlt hier die Zeit, auf diese interessanten Erscheinungen näher einzugehen. Ich will nur auf den wichtigen Umstand hinweisen, daß im Gegensatz zum Flüssigkeitstropfen ein ausgedehntes, nicht nur punktförmiges Stabilitätsgebiet existiert, weil das Hin- und Herschieben der Blochwand, also in unserem Falle der Keimoberfläche, mit einer Art Reibung verbunden ist, die der mechanischen Gleitreibung entspricht. Die Frage nach der physikalischen Natur dieser Reibung ist zugleich eine entscheidende Frage nach den elementaren Ursachen der ferromagnetischen Hysterese und somit der Feldstärke H_0 , die zum Weitertreiben der BARKHAUSENSprünge gegen diese Reibung mindestens benötigt wird.

Wir betrachten nun einige modellmäßige Anschauungen über den Mechanismus dieser Wandreibung aus den Forschungsergebnissen des letzten Jahrzehntes. Auf die älteren Vorstellungen über die Bedeutung der mechanischen Eigenspannungen des Werkstoffes als Ursache einer solchen Reibung gehe ich heute nicht nochmals ein. Von manchen Verfeinerungen abgesehen sind diese älteren Modellvorstellungen bei Zuständen mit hinreichend großen Eigenspannungen grundsätzlich auch in der neueren Entwicklung der Theorie enthalten. Aber bei den

neueren Arbeiten, über die ich hier berichten möchte, steht der andersartige Reibungseinfluß im Vordergrund, der auf der Wechselwirkung der Blochwand mit unmagnetischen Gefügeeingeschlüssen beruht. Vor vornherein sei daran erinnert, daß der Mechanismus der Wandreibung dabei sehr verschieden ist, je nachdem, ob der Durchmesser solcher unmagnetischer Teilchen (Fremdkörper) größer oder kleiner ist als die Dicke δ der Blochwand, die bei rekristallisierten Eisen beispielsweise in der Größenordnung 500 Å liegt.

3. „Sekundärbezirke“ oder „Spieße“ nach NÉEL.

Für die Entwicklung der Physik der Hystereseschleife war die Entdeckung der „Spieße“ an Löchern oder unmagnetischen Einschlüssen von außergewöhnlicher Bedeutung und Fruchtbarkeit. NÉEL hat diese eigentümlichen sekundären Elementarbezirke schon 1944 theoretisch vorhergesagt und rechnerisch abgeschätzt [5]. Ihre experimentelle Auffindung durch WILLIAMS (1947) gehört zu den großartigsten Entdeckungen auf dem Gebiete des Ferromagnetismus [6]. Obwohl es sich hier um eine inzwischen sehr bekannte Erscheinung handelt, möchte ich sie im Zusammenhang mit neueren Forschungsergebnissen kurz beschreiben.

NÉEL ging von der theoretischen Erkenntnis aus, daß ein unmagnetischer Einschuß in ferromagnetischer Umgebung, z. B. ein kleiner Kupferwürfel, sich aus energetischen Gründen nicht so verhalten wird, wie es in Abb. 7 (links) angedeutet ist. In diesem Falle treten wegen des Sprunges der Normalkomponenten der Magnetisierung an der unteren und oberen Würfelfläche starke Magnetpole auf, die eine entsprechend hohe Energie ihres Streufeldes bedingen. NÉEL sagte in erstmaliger Erkenntnis dieses Sachverhaltes voraus, daß die Natur diesem Energieaufwand ausweichen wird, indem sie an derartigen Einschlüssen sekundäre Elementarbereiche ansetzt, von denen zwei mögliche Formen in Abb. 7 (rechts) dargestellt sind. Die Pfeilrichtungen zeigen, daß die starken freien Ladungen durch eine solche überraschende Anordnung vermieden werden. An allen 6 Würfelflächen treten keine Pole auf. Lediglich die endliche Länge der Spieße bewirkt schwache freie Ladungen an den Flanken, die nur bei unendlicher Länge streng vermieden werden könnten. Die endliche Länge kommt jedoch durch das Gegeneinanderwirken der Streufeldenergie und der Wandenergie zustande. Die Wandenergie $\gamma \cdot F$ wächst mit steigender Länge und Oberfläche F der Spieße, die Streufeldenergie mit zunehmender Verkürzung. Die stabile Länge läßt sich aus den bekannten Zahlenwerten der Wandenergie in guter Übereinstimmung mit den späteren experimentellen Befunden berechnen. Damit hat man hier nebenbei eine weitere experimentelle Methode zur Messung der Wandenergie γ erhalten (vgl. [7]).

Eine der historischen ersten Aufnahmen NÉELscher Sekundärbezirke mit der Methode der Bitterstreifen durch WILLIAMS [6] befindet sich als Abb. 1 in der Veröffentlichung von R. BRENNER [7], auf die in diesem Zusammenhang besonders hingewiesen werden muß. Die spätere Experimentiertechnik hat besonders bei Filmaufnahmen wesentlich bessere und schärfere Konturen erzielt (vgl. Abb. 3a und 12).

Theoretisch und technisch ist vielleicht bemerkenswert, daß die NÉEL-Spieße an künstlich gebohrten Löchern oder in den Rand des Bleches geschnittenen Kerben als Ummagnetisierungskeime wirken und somit die Hysterese in gleichem Sinne vermindern wie die künstlichen Ummagnetisierungskeime bei Abb. 5. Abb. 8 zeigt hierfür ein Beispiel, das an einem Kobalt-Einkristall beobachtet wurde [8]. Eine Randkerbe verursacht mit ihren Spießen die Verminderung der Hysterese von a auf b. In Abb. 8 ist auch eine Anordnung von Sekundärbezirken an einem runden Loch dargestellt, wie sie von A. MAGER theoretisch berechnet wurde [9]. Eine derartige Struktur kommt beispielsweise als Keim zur Verminderung der Hystereseverluste im Sinne von WILLIAMS und GOERTZ [8] in Betracht.

Es würde hier zu weit führen, auf die Fülle neuerer Beobachtungen von NÉEL-Spießen ausführlich einzugehen. Sie spielen noch eine besondere Rolle bei unseren weiteren Betrachtungen über die quantitative Theorie der Koerzitivkraft.

C. Irreversible Magnetisierungsänderungen.

1. Allgemeine Bemerkungen.

Im Bereich sehr kleiner Feldänderungen, d. h. im sogenannten RAYLEIGH-Bereich, ändert sich die Magnetisierung im allgemeinen nahezu proportional mit der Feldstärke, so daß innerhalb der normalen Strichdicke einer Zeichnung oft keine deutliche Hysterese fläche und merkliche Remanenz sichtbar sind. Es handelt sich dabei um fast genau reversible geringe Wandverschiebungen in einer Potentialmulde in der Umgebung des Ausgangszustandes. In diesem Bereich ist die Lage der Blochwand nahezu eine eindeutige Funktion der Feldstärke. Kennt man die vielen maßgebenden Parameter dieser kleinen reversiblen Wandverschiebungen, so kann man grundsätzlich eine quantitative Theorie der reversiblen Permeabilität, insbesondere der Anfangspermeabilität, entwickeln. Hiervon handelt der spätere Abschnitt D.

Bei größeren Feldänderungen wird die Blochwand im allgemeinen aus derartigen Potentialmulden ihrer Ausgangslage herausgeworfen. Dabei ergeben sich sprunghafte Wandverschiebungen, die im Sonderfall rechteckförmiger Hystereseschleifen durchaus makroskopische Entfernungen erreichen. Das sind die großen SARKHAUSEN-Sprünge.

Die Filmaufnahmen solcher Sprünge mit Hilfe der Sitterstreifen bestätigen frühere Annahmen, nach denen die Blochwände bei derartigen größeren Verschiebungen oft an gewissen Haftstellen hängen bleiben, von denen sie erst bei weiterer Zunahme des Feldes wieder losgerissen werden. Hierbei handelt es sich offenbar um einen Elementarvorgang der Hysterese, den wir nun im Zusammenhang mit anderen Mechanismen der Hysterese kurz betrachten wollen.

2. Hysterese kleiner Pulverteilchen ohne Blochwände.

Ein besonders einfacher Mechanismus für die Hysterese liegt dann vor, wenn gar keine Blochwände vorhanden sind. Das ist bei sehr feinkörnigem Pulver energetisch notwendig, sofern der Durchmesser der Pulverteilchen höchstens die Größenordnung der Wanddicke δ des betreffenden Werkstoffes erreicht, bei Eisen also etwa 500 Å. Bei solchem feinkörnigen

Pulver wäre die Unterteilung eines Körnchens in zwei oder mehr Teilbezirke mit anomal dünnen Blochwänden energetisch ungünstig, obwohl der günstigere Zustand mit nahezu homogener Magnetisierung des ganz kugelförmig angenommenen Teilchens mit einer viel größeren Streufeldenergie verknüpft ist. In Abb. 9 ist das rechts oben angedeutet. Legt man ein nach unten gerichtetes Gegenfeld an, so überschreitet man bei einer bestimmten Feldstärke H_c , der Koerzitiv-

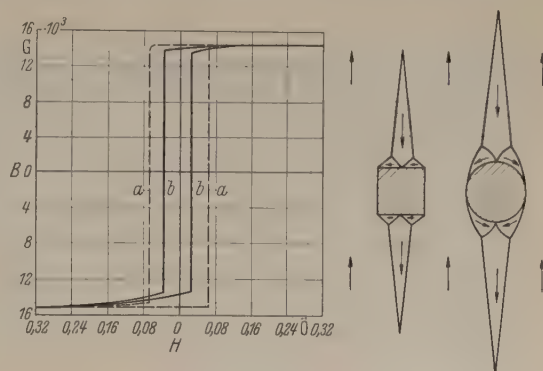


Abb. 8. Herabsetzung der Koerzitivkraft eines Kobaltkristalls durch Keime an Löchern oder Randkerben [8].

kraft, eine labile Lage der spontanen Magnetisierung, die bei dieser Feldstärke plötzlich in die Feldrichtung umkippt. In diesem Falle liegt der oben erwähnte Vorgang einer reinen Drehung ohne Wandverschiebung vor. Der Potentialberg, der die Höhe der Koerzitivkraft bestimmt, ist durch die bekannte Anisotropiekonstante K bzw. K_1 des betreffenden Einkristalls gegeben. Unter diesen Voraussetzungen beträgt die Koerzitivkraft kugelförmiger Pulverteilchen aus Eisen maximal etwa $H_c \approx 2 K_1 / M_s \approx 500$ Oe (vgl. z. B. [b], S. 831).

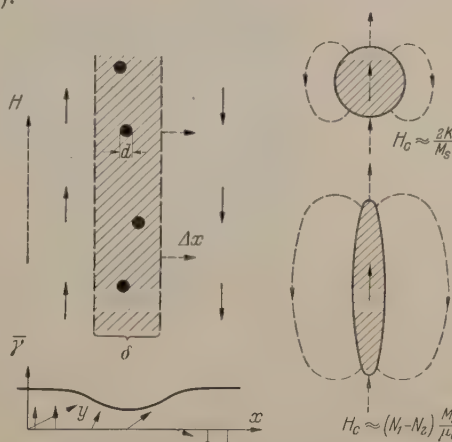


Abb. 9. Verschiedene Mechanismen als Ursache von Hystereseverlusten.

Erheblich höhere Koerzitivkräfte sind zu erwarten bei langgestreckten Pulverteilchen, deren Längsachse in der Feldrichtung liegt (Abb. 9, rechts unten). In diesem Falle ist der maßgebende Potentialberg durch die hohe Streufeldenergie bei Quermagnetisierung gegeben, oder genauer durch die Differenz $N_1 - N_2$ der beiden extremen Entmagnetisierungsfaktoren. Man findet ungefähr $H_c = (N_1 - N_2) \cdot M_s / \mu_0$ [10], also für dünne Eisennadeln in der Feldrichtung, mit $N_1 = 1/2$, $N_2 \approx 0$, $M_s = 21$ kG, $\mu_0 = 1$ G/Oe $H_c \approx 10\,000$ Oe.

Entsprechende theoretische Betrachtungen über die Koerzitivkraft sehr kleiner Pulverteilchen haben

erhebliche technische Bedeutung erlangt und stellen weitere Entwicklungsmöglichkeiten für neue Werkstoffe in Aussicht. Die Unterdrückung der Wandverschiebungen in dieser Weise liefert nämlich besonders hohe Koerzitivkräfte, so daß auf dieser Grundlage heute gute Dauermagnete hergestellt werden. Die Pulvermagnete nach NÉEL erreichen technische Güteziffern in gleicher Größenordnung wie die besten massiven Dauermagnetlegierungen [10]. An feinkörnigem

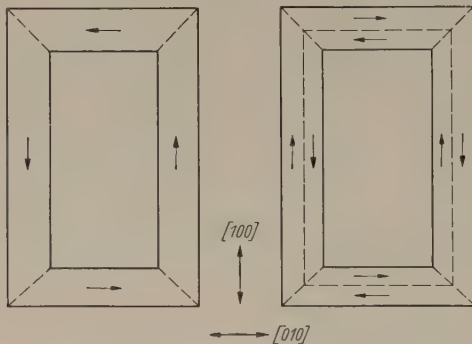


Abb. 10. Einkristallrahmen mit 4 bzw. 8 Elementarbezirken, ohne äußeres Feld.

Pulver aus einer Mangan-Wismut-Legierung wurden Koerzitivkräfte zwischen 10000 und 35000 Oe und — zunächst nur im Laboratorium — die bisher höchsten bekannten Energiedichten bis ungefähr $15 \cdot 10^6$ Gauss \times Oersted gemessen [11]. Auch die hohe Koerzitivkraft der modernen Dauermagnetlegierungen mit Stengelkristallen und Magnetfeldausrichtung wird in den neueren Arbeiten im wesentlichen mit dem Formeinfluß nadelförmiger ferromagnetischer Ausscheidun-

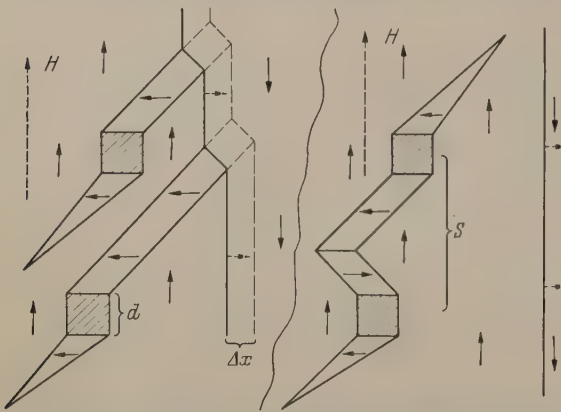


Abb. 11. Das „Schlauchziehen“ als ein Elementarvorgang der Hysterese bei hinreichend großen unmagnetischen Einschlüssen mit $d \gg \delta$.

gen in der Feldrichtung zu deuten versucht [12]. Die theoretische und experimentelle Entwicklung auf diesem Teilgebiet befindet sich noch stark im Fluß und dürfte weitere physikalisch interessante und technisch wertvolle Ergebnisse bringen.

3. Haftstellen und Reibung der Blochwände. Theorie der Koerzitivkraft.

Wenn die Größe der Einzelkristalle eines Werkstoffes die Wanddicke δ wesentlich übertrifft, findet die Ummagnetisierung nicht mehr als Drehvorgang, sondern mit viel geringerem Energiebedarf in Form der Wandverschiebung statt. Als Beispiel für die dabei wirksame Reibung der Blochwand betrachten wir zu-

nächst kurz den in Abb. 9 (links) dargestellten Mechanismus im Falle von kugelförmigen unmagnetischen Einschlüssen, deren Durchmesser d unter der Wanddicke δ bleibt. Ohne Mitwirkung eines Außenfeldes H ist die Blochwand in diesem Falle bestrebt, möglichst viele solche unmagnetischen Einschlüsse in sich aufzunehmen, weil dann die durchschnittliche Energiedichte der Wand herabgesetzt wird. So entsteht eine quasielastische Bindung der Wand an diese Einschlüsse und eine Potentialmulde im Sinne der vorangestellten Bemerkungen. Kleine Feldänderungen bewirken nur ein reversibles Bewegen der Wand um sehr kleine Verschiebungen Δx , während bei Verstärkung des drückenden Feldes H eine kritische Feldstärke H_0 erreicht werden kann, deren Überschreiten zu einem BARKHAUSENSPRUNG führt. Die Möglichkeit eines derartigen Mechanismus für die Wirkung feinkörniger Einschlüsse ist bei der Entwicklung der Theorie erst ziemlich spät erkannt worden, wobei unter verschiedenen vereinfachenden Modellannahmen eine erste quantitative Abschätzung der entsprechenden Koerzitivkraft erhalten wurde [13]. Besonders DIJKSTRA und WERT haben die theoretische Rechnung später unter allgemeineren Annahmen verfeinert. Vergleiche mit geeigneten Experimenten sind noch recht spärlich, aber anscheinend gewinnt man auf dem beschrittenen Wege eine brauchbare quantitative Theorie der Koerzitivkraft für den Fall kleiner Einschlüsse mit $d < \delta$ (vgl. z. B. [16]).

Wesentlich anders entwickelte sich die quantitative Theorie für den Einfluß von Gefügeteilchen, deren Durchmesser d oberhalb der Wanddicke δ bleibt. Hierbei sind die maßgebenden Fremdkörper im Sinne von Abb. 7 mit NÉELschen Spießen besetzt. Die experimentelle Beobachtung von Wandverschiebungen in der Umgebung solcher Fremdkörper mit Sekundärbezirken hat nun einen eigentümlichen Mechanismus als Elementarvorgang der Hysterese bestätigt, der schon vorher theoretisch vermutet wurde.

Mit Abb. 10 soll zunächst die Versuchstechnik beschrieben werden. Dort sind zwei rahmenförmige Einkristalle abgebildet, deren Kantenlänge ungefähr 2 cm beträgt und die parallel zur Würfelebene (100) des Fe-Si-Kristalls ausgeschnitten sind, so daß jede Rahmenseite einer Würfelkante [100] parallel ist. Im jungfräulichen Ausgangszustand findet man durch Analyse mit Bitterstreifen vorwiegend die vier links angedeuteten Elementarbezirke. Gelegentlich, besonders nach einer Feldeinwirkung, erhält man aber auch den experimentell erwünschten Ausgangszustand mit acht Elementarbezirken nach Abb. 10 (rechts). Läßt man nun durch Stromspulen ein wachsendes Feld H parallel zu den vier Rahmenseiten einwirken, so verschiebt sich entsprechend die in der Mitte der Rahmenseite befindliche Blochwand. Diese Wandverschiebung wird nun mit Hilfe von Bitterstreifen mikroskopisch beobachtet oder gefilmt. Dabei beobachtet man mit außerordentlicher Schärfe und Geradlinigkeit der Figuren einen Elementarvorgang, der in Abb. 11 für zwei aufeinanderfolgende Zeitpunkte schematisch wiedergegeben ist. Im linken Teil des Bildes wird die eingezeichnete 180° -Blochwand durch das wachsende Feld H nach rechts gedrückt. An dieser Wand haftet ein schlauchförmiger Sekundärbezirk, der zwischen der Wand und einem unmagnetischen Fremdkörper

gespannt ist. Ebenso wie man bei der mechanischen Verlängerung eines Seifenblasenschlauches Arbeit leisten muß gegen die Oberflächenspannung, so ist in diesem magnetischen Falle ein endliches Feld H erforderlich, dem der Arbeitsaufwand für die Verlängerung des Blochwandschlauches während der Verchiebung nach rechts entnommen werden muß. Diese Feldstärke entspricht der Koerzitivkraft H_c . Sie läßt sich aus den vorliegenden Parametern und Werkstoffkonstanten leicht quantitativ abschätzen. Nach KONDORSKY [14] erhält man ungefähr¹:

$$H_c \approx 5 \frac{K' \delta_{90^\circ}}{M_s d} \alpha^{2/3};$$

$$d \gg \delta_{90^\circ}. \quad (1)$$

darin bedeuten $K = K_1/3$ die Anisotropiekonstante, M_s die Sättigungsmagnetisierung, δ_{90° die Dicke einer 90° -Blochwand, d den Durchmesser des ungefähr kugelförmigen Fremdkörpers und α den Volumenanteil der als angenommen gleichgroß angenommenen Fremdstoffteilchen. Hierbei ist noch vorausgesetzt, daß im Durchschnitt von jeder Blochwand zunächst liegenden Fremdkörper ein einziger Schlauch mitgezogen wird. Wegen dieser unsicheren Voraussetzung und anderer Vereinfachungen ist der Zahlenfaktor 5 in (1) nur als Maß für die Größenordnung zu betrachten (vgl. [7]).

Bei der experimentellen Beobachtung sieht man deutlich, daß diese Schläuche von der Wand abreißen, wenn sie etwa 50% länger geworden sind als die optimale Spießlänge [1]. Ein möglicher Zustand kurz nach diesem Abreißen ist schematisch in Abb. 11 rechts dargestellt. Entsprechend bekannten Beobachtungen ist in diesem Falle eine energetisch günstige Brücke zwischen zwei Einschlüssen angenommen worden [1].

Wie ausgezeichnet die schematische Darstellung des Schlauchziehens (Abb. 11) dem beobachteten Naturvorgang entspricht, kann die Bildreihe 12 (a...e)² veranschaulichen, die von B. ELSCHNER aufgenommen wurde [1]. Schon früher haben WILLIAMS und

SHÖCKLEY gleichartige Aufnahmen veröffentlicht [27].

Die Beziehung (1) wurde schon vor der Berechnung von KONDORSKY gewonnen und durch Vergleiche mit früheren Messungen gestützt [13]. Diese ältere Ableitung beruhte aber auf einem physikalisch nicht haltbaren einfacheren Mechanismus ohne Berücksichtigung der damals noch nicht entdeckten Erscheinung der Sekundärbezirke an großen Fremdstoffteilchen, während die gleichzeitigen Überlegungen für sehr kleine,

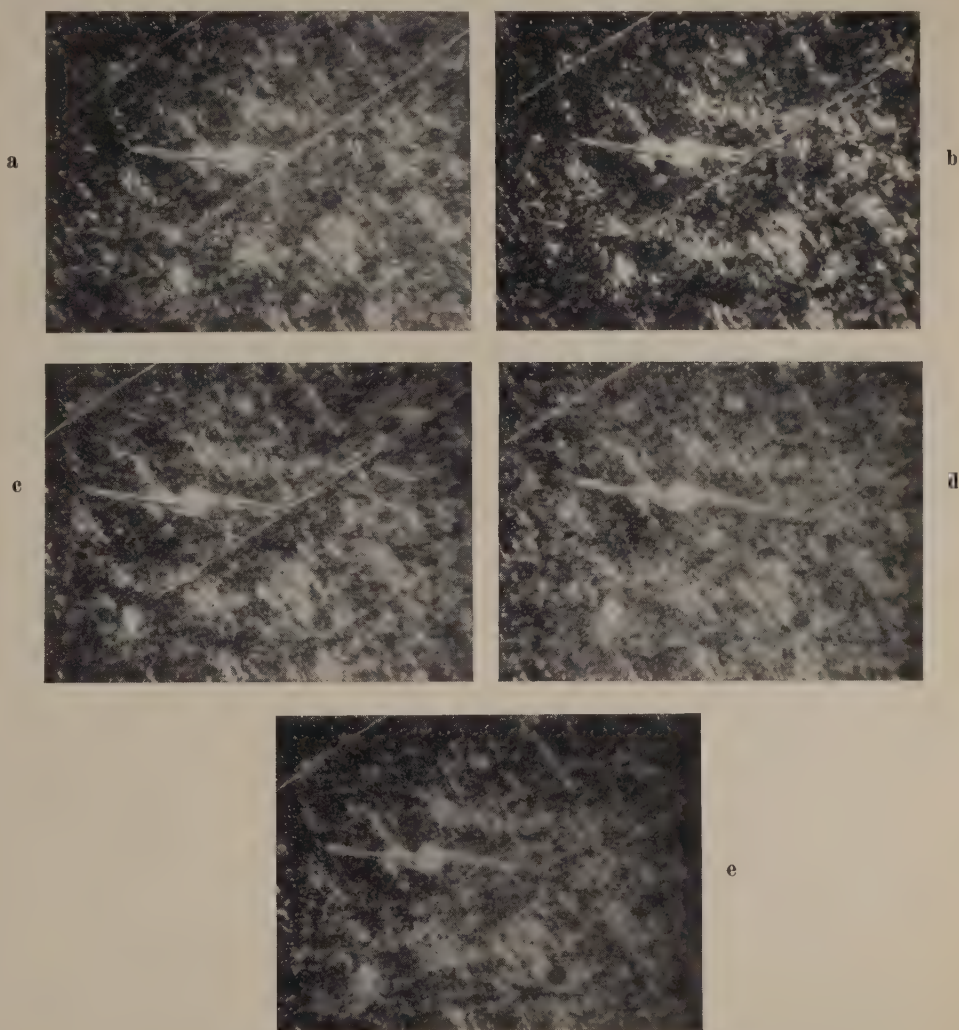


Abb. 12. Schlauchziehen bei steigender Feldstärke bis zum Abriß, nach B. ELSCHNER [1] (Abb. 10).

ungefähr kugelförmige Teilchen ($d \ll \delta$) auf den heute noch zulässigen Mechanismus nach Abb. 9 (links) zurückgingen, auf den schon oben hingewiesen wurde.

Im letzten Jahrzehnt sind daran anschließend zunächst von NÉEL, später auch von anderer Seite, weitere quantitative Abschätzungsformeln für die Koerzitivkraft abgeleitet worden, die von verschiedenen Annahmen über die statistische Größenverteilung und örtliche Lage der Fremdkörper sowie über die Form der beteiligten WEISSschen Bezirke ausgingen. Es ist wohl der großen Unübersichtlichkeit der sehr verwickelten Berechnungen und benutzten Vereinfachungen zuzuschreiben, daß heute noch keine einheitliche Zusammenfassung dieser teilweise recht widerspruchsvollen verschiedenen theoretischen Ansätze für eine quantitative Theorie der Hysterese exi-

¹ Ableitung und Diskussion dieser Abschätzung auch bei M. KERSTEN, Vortrag 1953 an der TH Aachen (im Druck) und bei R. BRENNER, Z. angew. Phys., dieses Heft. Etwas anderer Zahlenfaktor, wenn mit zylindrischem statt prismatischem Schlauch (Rechteckquerschnitt) gerechnet wird.

² Die Druckstöcke für Abb. 12 hat der Physik-Verlag, Mosbach/Baden, aus dem Tagungsbuch Innsbruck entgegenkommend zur Verfügung gestellt.

stiert. Ich will deshalb nur auf einige Zusammenhänge mit dem wenigen brauchbaren experimentellen Vergleichsmaterial kurz hinweisen.

Abb. 13 zeigt zunächst einen ebenfalls experimentell beobachteten Mechanismus der Wandverschiebung mit Schlauchverlängerung für den Fall einer anderen

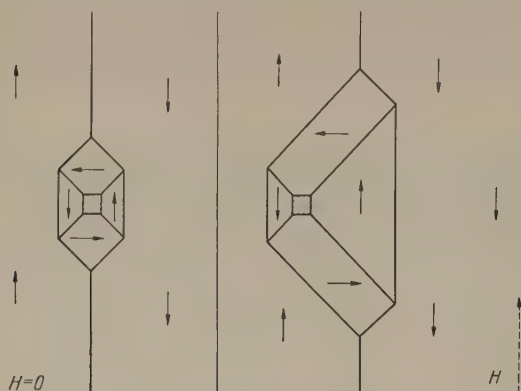


Abb. 13. Ein anderer, ebenfalls häufig beobachteter Mechanismus für Sekundärbezirke und Schlauchziehen.

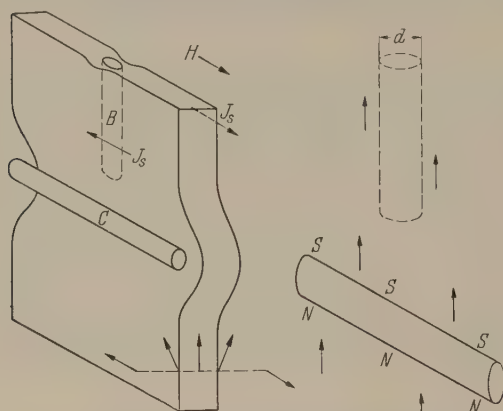


Abb. 14. Ansaugen und Abstoßen einer 180°-Blochwand durch dünne Nadeln mit $d < \delta$. Nach E. SCHWABE [15].

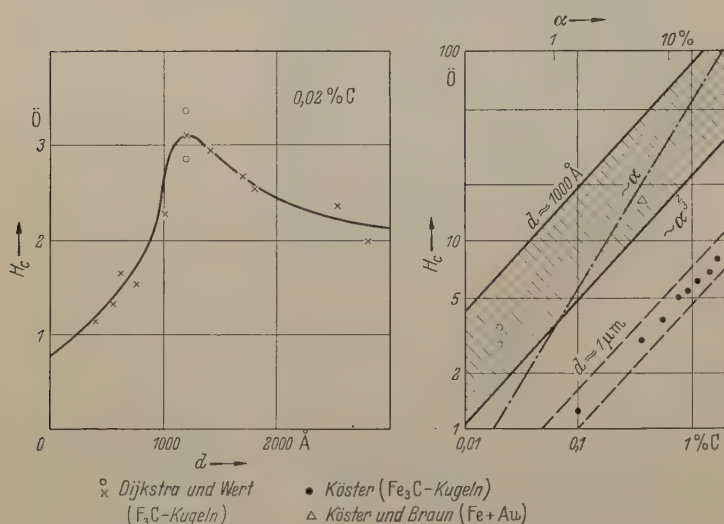


Abb. 15. Meßwerte der Koerzitivkraft H_c als Funktion des Teilchendurchmessers d bzw. des Volumenanteils α der Einschlüsse zum Vergleich mit theoretischen Abschätzungsformeln [z. B. Gl. (1)].

Form von NÉELschen Sekundärbezirken. Es ist noch nicht geprüft worden, ob diese Bezirksstruktur etwa durch starke innere Spannungen in der Umgebung eines Einschlusses als Folge der unterschiedlichen Wärmeschrumpfung beim Abkühlen begünstigt wird (vgl. auch [7]).

Abb. 14 soll nach einer theoretischen Untersuchung von E. SCHWABE [15] veranschaulichen, wie verwickelt eine entsprechende Betrachtung der Wandverschiebung bei nadelförmigen Einschlüssen werden muß. Die Wandverschiebung nach links wird durch die Nadel C gehemmt, während die lotrechte Nadel B die Wand ansaugt. Das folgt unmittelbar aus dem oben schon benutzten Prinzip möglichst geringer Streufeldenergie. Die Originalarbeit enthält hierüber ausführliche Betrachtungen und rechnerische Abschätzungen, durch die entsprechende frühere Überlegungen des Verfassers zur Wirkung solcher Nadeln, wenigstens in ihrem theoretischen Teil, überholt werden [13].

Abb. 15 zeigt einige Meßbefunde im Zusammenhang mit verschiedenen bekannten Abschätzungsformeln für die Koerzitivkraft.

Links sind die Meßwerte der Koerzitivkraft von technisch reinem Eisen aufgetragen, das 0,02% C enthält. Durch verschiedene Wärmebehandlungen wurden in diesem Eisen feinkörnige Ausscheidungen von Eisenkarbid Fe_3C erzeugt, und zwar mit einer erheblichen Variationsbreite der mittleren Durchmesser d , die elektronenoptisch gemessen wurden [16]. Entsprechend den theoretischen Erwartungen [13], [16] findet man unter sonst gleichen Bedingungen einen Höchstwert der Koerzitivkraft bei der kritischen Teilchengröße d_0 in der Größenordnung der doppelten Wanddicke δ . Der absolute Betrag dieses gemessenen Höchstwertes in Abb. 15 stimmt mit dem aus einer bekannten Abschätzungsformel berechneten Betrag befriedigend überein [[13], S. 59, Gleichung (28c) liefert mit $Z = 0,02\%$ (H_c) $_{max} \approx 3$ Oe]. Diese früher mitgeteilte Beziehung wird durch die spätere Ableitung von KONDOFSKY (s. oben) nachträglich gestützt. Trotzdem muß man diese Abschätzung des theoretischen Höchstwertes von H_c heute noch als einen halbempirischen Befund ansehen, zumal eine umfassende experimentelle Prüfung bisher aussteht, obwohl viele bekannte Meßergebnisse für einen beträchtlichen Gültigkeitsbereich sprechen ([13], [16], [17]).

DIJKSTRA und WERT haben zur Deutung ihrer Befunde mit Fe_3C (Abb. 15) sorgfältige theoretische Betrachtungen angestellt und Abschätzungsformeln abgeleitet [16]. Allerdings fehlt uns hier die Zeit, näher zu erläutern, daß in alle derartigen Abschätzungsformeln sehr stark vereinfachte Annahmen eingehen und die vielen beachtenswerten Übereinstimmungen mit der Größenordnung der Meßbefunde vorläufig mit großer Vorsicht betrachtet werden müssen (vgl. hierzu insbesondere [28]).

Abb. 15 enthält ferner (rechts, ●) alte Meßergebnisse von KÖSTER für wesentlich größere Fe_3C -Kugeln, deren Durchmesser mikroskopisch bei ungefähr $1 \mu m = 10000$ Å gemessen wurde [30]. Diese Meßpunkte werden durch Formel (1) überraschend gut wiedergegeben, auch mit der Potenz $2/3$ des Volumenanteils α , die natürlich nur dann zu

erwarten ist, wenn der Teilchendurchmesser d vom C-Gehalt nicht abhängt. Wir betrachten diese Meßreihe als Zahlenbeispiel für die Anwendung der Beziehung (1). Für Eisen gilt $K = 1,4 \cdot 10^5$ erg/cm³ = $1,4 \cdot 10^{-2}$ Ws/cm³ und $M_s = 1700$ EME = 21,5 kG. Dem Gewichtsanteil 1% C entspricht der Volumen-

Anteil $\alpha = 16\%$ Fe_3C (vgl. z.B. [13] S. 54). Somit erhält man aus (1) für Eisen mit kleinem Volumenanteil an etwa kugelförmigen Eisenkarbidteilchen gleicher Größe unter der Voraussetzung $d \gg \delta$

$$H_c \approx 120 \frac{\delta_{90^\circ}}{d} \left(\frac{z}{\%} \right)^{2/3} \text{ Oe.} \quad (2)$$

Darin bedeutet z den Gewichtsanteil des Kohlenstoffs. Da im vorliegenden Fall z.B. bei 1% C $H_c = 120$ Oe gemessen wurde, erhält man eine gute Anpassung von (2) an die Versuchsergebnisse in Abb. 15 mit $d = 20 \delta_{90^\circ} \approx 0,7 \mu\text{m}$. Dieser Durchmesser stimmt mit der mikroskopisch gefundenen Größenordnung gut überein. Obwohl diese zahlenmäßige Abschätzung und die Beziehung (2) schon vor langer Zeit mitgeteilt wurden ([17], S. 70, Gl. (21))¹ fehlt heute noch eine systematische experimentelle Prüfung, auch unter Einbeziehung anderer Fremdstoffteilchen, beispielsweise von Kupfer-Ausscheidungen in Eisen, die experimentell leicht zugänglich sind und durch verschiedene Wärmebehandlung in der Teilchengröße variiert werden können. Auch für diesen Fall, Cu-Teilchen in Fe, ist schon ein befriedigender Größenordnungsmäßiger Zahlenvergleich mit (1) bekannt [13], Abb. 15). Abb. 15 enthält ferner nochmals die von DIJKSTRA und WERT für kritische Teilchengrößen ($d \approx 2 \delta$) gemessenen Höchstwerte (\circ) und einen entsprechenden Höchstwert (\triangle) aus Versuchen von KÖSTER und BRAUN über Ausscheidungen in Fe-Au-Legierungen mit 10 Gew. % Au [18]. (Diese Verfasser bemerken hierzu: „... Der Goldmischkristall scheidet sich, soweit erkennbar, in feinen Kügelchen gleichmäßig über die Grundmasse verteilt aus ...“).

Eine Verbindungslinie dieser gemessenen maximalen H_c -Beträge entspricht ziemlich gut dem Anstieg $\alpha^{2/3}$ der Gleichung (1). Wegen der Unsicherheit des Zahlenfaktors 5 in (1) ist in Abb. 15 anstelle einer Gerade ein schraffierter Streifen eingezeichnet. NÉEL hat unter anderen Annahmen eine Abschätzungsformel für die Koerzitivkraft abgeleitet, die Proportionalität mit α ergibt und den Einfluß der Teilchengröße d nicht enthält [19]. Diese von NÉEL berechnete Gerade ist ebenfalls in Abb. 15 eingetragen. Bisher ist noch nicht einwandfrei geklärt worden, ob die Abschätzungsformel von NÉEL in bestimmten anderen Fällen die Meßergebnisse zutreffender deuten kann. Die experimentellen Befunde sprechen dafür, daß sich im allgemeinen nur solche weiterhin verbesserten Abschätzungsformeln bewähren werden, die den deutlichen Einfluß der Teilchengröße ähnlich berücksichtigen, wie dies bei KONDORSKY, DIJKSTRA und WERT sowie den erwähnten älteren theoretischen Abschätzungen geschehen ist. Allerdings muß künftig die Statistik der Teilchengrößen besser als bisher berücksichtigt werden, wenn es sich nicht um Werkstoffe mit besonders geringem Streubereich der Teilchendurchmesser handelt, wie z.B. bei [16] und [30]. Hier liegt noch ein lohnendes Feld für die theoretische Bearbeitung² und insbesondere auch für die systematische experimentelle Forschung vor.

¹ Dort allerdings statt δ_{90° noch δ_{180° in dieser Gleichung, also ein etwas größerer Zahlenfaktor.

² Vgl. hierzu Diskussionsbeitrag von M. STONER in [f], S. 298, sowie [7] und [28].

D. Reversible Magnetisierungsvorgänge.

Zur Theorie der Anfangspermeabilität.

Abgesehen von den oben eingefügten Bemerkungen möchte ich auf quantitative Ansätze und anschauliche Modellvorstellungen für die reversiblen Wandverschiebungen nur noch kurz eingehen, und zwar besonders deshalb, weil die Theorie der Anfangspermeabilität oder der reversiblen Permeabilität längs der Hystereseschleife gegenüber der quantitativen Theorie der Koerzitivkraft die absolute Dicke der Elementarbereiche als weiteren maßgebenden Parameter benötigt. Abschätzungsformeln für die Anfangspermeabilität können also im allgemeinen nur dann experimentell nachgeprüft werden, wenn am gleichen Werkstoff auch eine ausreichende Analyse der Abmessungen aller beteiligten Elementarbezirke vorgenommen wird. Solche Vergleiche sind noch keineswegs ausreichend durchgeführt worden. Man ist deshalb in der quantitativen Theorie der reversiblen Permeabilität und speziell der Anfangspermeabilität bisher wesentlich weniger vorangekommen als bei der Theorie der Koerzitivkraft. Immerhin gibt es einige Ergebnisse und Hinweise, die in einer zusammenfassenden Darstellung des heutigen Standes erwähnt werden können.

Seit mehr als zwei Jahrzehnten kennt man theoretische Ansätze zu der Frage nach den erreichbaren Höchstwerten der Anfangspermeabilität. Der Techniker möchte natürlich gern wissen, welche Werkstoffkonstanten einer beliebigen Steigerung der Anfangspermeabilität im Wege stehen. In diesem Zusammenhang spricht man schon lange von dem sogenannten Permalloy-Problem, dessen neuerer Stand von BOZORTH zusammengefaßt wurde [20]. Das Permalloy-Problem betrifft die qualitative oder möglichst quantitative Erklärung der verschiedenen Anfangspermeabilitäten der Fe-Ni-Legierungen zwischen 30 und 100% Ni mit dem bekannten starken Einfluß der Wärmebehandlung, besonders im Bereich der Überstrukturphase bei FeNi_3 (76% Ni).

Die bisher vorliegenden theoretischen Abschätzungsformeln für die Anfangspermeabilität sind noch recht fragwürdig wegen der zugrunde gelegten starken Vereinfachungen [21], [22, g]. Immerhin kennt man gewisse Mechanismen für die reversible Wandverschiebung ziemlich genau und kann daraus schließen, daß der bekannte Höchstwert der Anfangspermeabilität bei etwa 78% Ni durch die enge Nachbarschaft der Null-Durchgänge der Anisotropiekonstante K_1 (etwa 75% Ni) und der Sättigungsmagnetostriktion λ_{111} in der Richtung leichtester Magnetisierbarkeit (Würfel-diagonale [111]; Null-Durchgang bei etwa 80% Ni) liegt.

Abb. 16 zeigt hierzu einige Meßergebnisse nach einer Zusammenstellung von BOZORTH [20]. Die erwähnten günstigen Bedingungen für eine hohe Anfangspermeabilität sind bei den binären Fe-Ni-Legierungen nur im abgeschreckten Zustand durch Unterdrücken der Überstrukturbildung zu erreichen. Sehr langsames Abkühlen ergibt Überstruktur, verbunden mit einem stark erhöhten Betrag der magnetischen Anisotropiekonstanten K_1 . Damit erklärt sich mindestens teilweise die gefundene Herabsetzung der Permeabilität durch langsames Abkühlen von hohen Glühtemperaturen.

Abb. 17 bringt hierzu noch einige Ergänzungen. Der logarithmische Maßstab für die Anfangspermeabilität ist zu beachten. Die Zeichen Δ bedeuten rech-

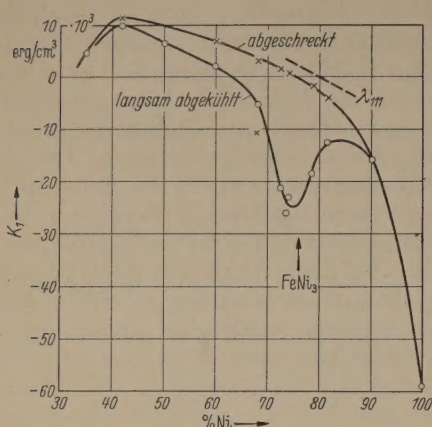


Abb. 16. Anisotropiekonstante K_1 von Fe-Ni-Legierungen bei regelloser bzw. geordneter Atomverteilung (Überstrukturphase FeNi_3). Sättigungsmagnetostraktion λ_{111} für die Richtung der Raumdiagonale [111] in der Umgebung von 80% Ni.

nerisch abgeschätzte Höchstgrenzen der Anfangspermeabilität. Dafür wurde eine alte Abschätzungsformel benutzt, die sich bis heute empirisch ziemlich

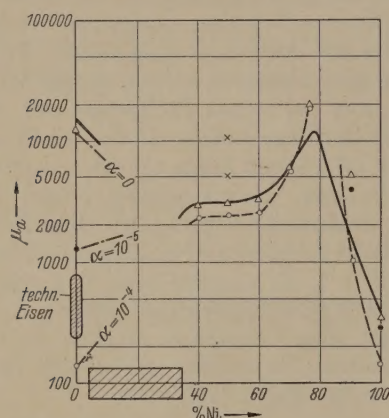


Abb. 17. Theoretische (Δ) und gemessene (\times) Höchstwerte der Anfangspermeabilität von Fe-Ni-Legierungen nach [21] und theoretisch abgeschätzte Verminderung dieser Beträge durch feinstkörnige heterogene Verunreinigungen mit den Volumenanteilen $\alpha = 10^{-4}$ (\circ) bzw. 10^{-5} (\bullet) [22], [23]. Bereich zwischen 0 und 40% Ni nicht berücksichtigt, da teilweise heterogen.

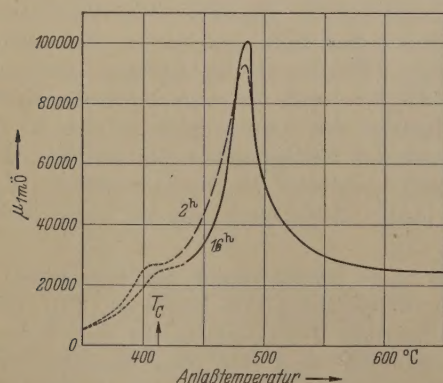


Abb. 18. Anfangspermeabilität (μ bei 1 mOe) der Legierung Supermalloy aus etwa 79% Ni, 5% Mo, 0,5% Mn, Rest Fe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit einer Anlaßglühung. Nach ASSMUS und PFEIFER [26].

gut bewährt hat, obwohl ihre theoretische Begründung noch nicht befriedigend gesichert ist [21], [22], [23]. NÉEL und DÖRING haben nachträglich darauf aufmerksam gemacht, daß die primitiven früheren Modellvorstellungen bei der Ableitung dieser und ähn-

licher Beziehungen nach dem heutigen Stand der Kenntnisse durch Mitberücksichtigung der inneren Streufelder ergänzt werden müssen [24], [25]. Trotzdem gibt die erwähnte alte Abschätzungsformel, die gemessenen Höchstwerte über den Bereich von etwa 2 Zehnerpotenzen angenähert richtig wieder. Da es sich um recht unsichere theoretische Abschätzungen handelt, bedeuten die später von WILLIAMS nach einer Sonderbehandlung in Wasserstoff erreichten Extremwerte (\times) bei 50% Ni einen Ansporn für den notwendigen Ausbau der Theorie (vgl. [b], S. 123).

Abb. 17 enthält nun weiterhin das Ergebnis einer primitiven theoretischen Abschätzung [22], [23] über den Einfluß geringer technischer Verunreinigungen in Form von feinkörnigen heterogenen Einschlüssen ($d < \delta$) im Sinne von Abb. 9 (links). Das Ziel dieser theoretischen Abschätzung bestand darin, ein quantitatives Verständnis dafür anzubahnen, warum nach allgemeinen technischen Erfahrungen gleiche Verunreinigungen in technischem Eisen die

Anfangspermeabilität viel stärker vermindern als in den Fe-Ni-Legierungen mit mehr als 30% Ni. Während die erreichbare Höchstgrenze der Anfangspermeabilität bei ideal reinem Werkstoff vorwiegend durch die Magnetostraktion bestimmt zu sein scheint, ist für die zusätzliche Wirkung der Verunreinigungen offenbar die Anisotropiekonstante K_1 verantwortlich.

Die quantitative Abschätzung mit sehr vereinfachten Voraussetzungen liefert das in Abb. 17 dargestellte Ergebnis. Ein Volumenanteil der heterogenen Verunreinigungen in der Größenordnung $\alpha = 10^{-5}$ vermindert unter gewissen zusätzlichen Annahmen die Anfangspermeabilität des Eisens von den gemessenen Höchstwerten über 10000 auf einige 100, dagegen die Anfangspermeabilität der handelsüblichen Fe-Ni-Legierungen nur um wenige Prozente. Diese Abschätzung steht in befriedigendem Einklang mit der Erfahrung und erklärt zugleich die bekannten größeren Permeabilitätsschwankungen bei der Fertigung von Eisen oder Fe-reichen Legierungen (z.B. Fe-Si) als magnetische Werkstoffe.

Höhere Anfangspermeabilitäten als in der Reihe der binären Fe-Ni-Legierungen erhält man bekanntlich in Mehrstofflegierungen, bei denen der erreichbare Höchstwert teilweise sehr empfindlich von der Wärmebehandlung abhängt (Abb. 18, aus [26]). Eine derartige Legierung ist unter der Bezeichnung „Supermalloy“ zuerst durch BOZORTH und BOOTHBY bekannt geworden [29]. ASSMUS und PFEIFER haben später erkannt, daß es dabei weniger auf eine spezielle Zusammensetzung als auf die besondere Wärmebehandlung ankommt [26]. Das Zusammenfallen von verschwindender Magnetostraktion und Verschwinden der Kristallanisotropie, das in manchen Fällen bei den höchstpermeablen Legierungen nachgewiesen wurde, scheint nicht immer eine hinreichende Voraussetzung für Höchstwerte der Anfangspermeabilität zu sein. Seit langer Zeit werden weitere, hier nicht behandelte Mechanismen gelegentlich diskutiert, die ebenfalls eine Schranke für hohe Anfangspermeabilitäten liefern können. Hierzu gehören beispielsweise örtliche Schwankungen der Austauschenergie und damit auch der Wandenergie γ im Bereich von Gitterstörungen, Versetzungen usw.

Der Fortschritt der Theorie der reversiblen und irreversiblen Magnetisierungsvorgänge längs der Hystereseschleife hängt natürlich entscheidend davon ab, mit welcher Genauigkeit in Zukunft der Zustand des Realkristalls im Rahmen der Festkörperphysik mit quantitativ meßbaren Parametern beschrieben werden kann. Daraus folgt die grundlegende Bedeutung einer systematischen experimentellen Forschung auf diesem bisher experimentell so stark vernachlässigten Gebiet der technischen Magnetisierungsvorgänge und ihrer Ursachen im Realkristall.

E. Schlußbemerkung.

Ich habe in diesem Bericht zahlreiche ebenfalls bemerkenswerte neuere Befunde unberücksichtigt gelassen. Die erwähnten Beispiele bezogen sich ausschließlich auf metallische Werkstoffe, obwohl heute auch die ferromagnetischen Mischoxyde als weichmagnetische und als hartmagnetische Werkstoffe große Bedeutung erlangt haben. Viele Ergebnisse der Theorie, die zunächst durch Befunde an metallischen Werkstoffen angeregt worden sind, scheinen grundsätzlich auch für die neuen oxydischen Werkstoffe gültig zu bleiben. Es liegen noch nicht genügend experimentelle Befunde vor, die bei der Theorie der magnetischen Hystereseschleife wesentliche Abänderungen für die oxydischen Werkstoffe erforderlich erscheinen lassen. Immerhin wird die spätere Notwendigkeit gewisser Ergänzungen in manchen Fällen vermutet.

Zusammenfassung.

Wesentliche Forschungsergebnisse des letzten Jahrzehnts über die physikalischen Elementarvorgänge längs der statischen ferromagnetischen Hystereseschleife werden möglichst anschaulich zusammengefaßt, unter weitgehendem Verzicht auf die Darstellung der mathematischen Ableitungen und Ergebnisse. Es wird ausgegangen von bekannten experimentellen Befunden über die Blochwand, die mit der Methode der Bitterstreifen gewonnen wurden. Neuere Untersuchungen über BARKHAUSENSprünge und Magnetisierungskeime mit ihrem Wachstums- und Schrumpfungsdigramm bilden die Grundlage für eine Beschreibung der „Sekundärbezirke“ oder „Spieße“ nach L. NÉEL, deren Vorhersage und spätere Entdeckung außerordentliche Fortschritte experimenteller und theoretischer Natur ermöglichten. Anschließend wird über einige Elementarvorgänge der Hysterese berichtet, insbesondere über den Vorgang des „Schlauchziehens“ hinter einer bewegten Blochwand, mit dem KONDORSKY eine schon früher be-

kannte und experimentell geprüfte Abschätzungsformel für die Koerzitivkraft bei „großen“ unmagnetischen Gefügeeinschlüssen nachträglich verständlich machen konnte. Gewisse Abschätzungsformeln für die Koerzitivkraft werden an Hand von Meßbefunden diskutiert. Schließlich wird noch kurz auf den weniger fortgeschrittenen Stand der Kenntnisse über reversible Magnetisierungsänderungen und die entsprechende Theorie der Anfangspermeabilität eingegangen.

Literatur.

A. Zusammenfassende Darstellungen.

[a] KITTEL, CH.: Rev. mod. Phys. 21, 541 (1949). — [b] BOZORTH, R. M.: Ferromagnetism, Verlag Van Nostrand Comp., New York 1951. — [c] HOSELTITZ, K.: Ferromagnetic properties of metals and alloys, Oxford 1952. — [d] PAWLEK, F.: Magnetische Werkstoffe, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1952. — [e] Tagungsvorträge, University of Maryland. Rev. mod. Phys. 25, 1...351 (1953). — [f] Ferromagnetisme et Antiferromagnetisme, Intern. Kolloquium in Grenoble, CNRS, Paris 1951. — [g] BECKER, R. und W. DÖRING: Ferromagnetismus, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1949.

B. Originalarbeiten.

[1] ELSCHNER, B.: Ann. d. Phys. VI 13, 290 (1953). — [2] WILLIAMS, H. J., R. M. BOZORTH u. W. SHOCKLEY: Phys. Rev. 75, 155 (1949). — [3] DÖRING, W.: Z. Phys. 108, 137 (1938); W. DÖRING u. H. HAAKE: Phys. Z. 39, 865 (1938). — [4] GREINER, CHRISTA: Ann. d. Phys. 12, 89 (1953). — [5] NÉEL, L.: Cah. de Physique 25, 21 (1944). — [6] WILLIAMS, H. J.: Phys. Rev. 71, 646 (1947). — [7] BRENNER, R.: Z. angew. Phys. 7, 391 (1955). — [8] WILLIAMS, H. J. u. M. GOERTZ: J. Appl. Phys. 23, 316 (1952). — [9] MAGER, A.: Wiss. Z. Univ. Jena, 1951/52, S. 85. — [10] Vgl. [b] und [c] sowie CH. GUILLAUD, Compt. Rend. 229, 992 (1949), L. NÉEL, Compt. Rend. 224, 1550 (1947). — [11] GUILLAUD, CH.: Conférence de la Soc. d. Ing. Civils, I. 6. 51 (im Druck erschienen). — [12] GEISLER, A. H.: [e] S. 316/322. — [13] KERSTEN, M.: Grundlagen einer Theorie der ferromagnetischen Hysterese und der Koerzitivkraft, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1943. — [14] KONDORSKY, E.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 68, 37 (1949). — [15] SCHWABE, E.: Ann. d. Phys. VI 11, 99 (1952) Abb. 2. — [16] DIJKSTRA, L. J. u. C. WERT: Phys. Rev. 79, 979 (1950). — [17] KERSTEN, M.: Phys. Z. 44, 63, (1943). — [18] KÖSTER, W. u. E. BRAUN: Z. Metallkunde 41, 238 (1950) vgl. E. RAUB u. P. WALTER, ebenda S. 234. — [19] NÉEL, L.: Ann. Univ. Grenoble 22, 299 (1946). — [20] BOZORTH, R. M.: [e], S. 42/48. — [21] KERSTEN, M.: Z. techn. Phys. 12, 665 (1931). — [22] KERSTEN, M. Z. Phys. Chem. 198, 89 (1951). — [23] KERSTEN, M. in „Soft Magnetic Materials“, herausgeg. von C. E. RICHARDS u. A. C. LYNCH, Pergamon Press Ltd., London 1953, S. 1/8. — [24] NÉEL, L.: J. de Physique 5, 241 (1944). — [25] DÖRING, W.: Z. Naturf. 4a, 605 (1949). — [26] ASSMUS, F. u. F. PFEIFER: Z. Metallkunde 42, 294 (1951), Bild 2. — [27] WILLIAMS H. J. u. W. SHOCKLEY: Phys. Rev. 75, 178 (1949) u. 78, 341 (1950). — [28] BRENNER, R.: Z. angew. Phys. (im Druck). — [29] BOOTHBY, O. L. u. R. M. BOZORTH: J. App. Phys. 18, 173 (1947). — [30] KÖSTER, W.: Arch. Eisenhüttenw. 4, 293 (1930) Abb. 8.

Prof. Dr. M. KERSTEN,
Laboratorium der Vacuumschmelze AG, Hanau.

Buchbesprechungen.

Szabó, István: Einführung in die technische Mechanik, Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1954, XII, 383 Seiten mit 484 Textabbildungen. Geb. DM 22,50.

Man macht immer wieder die Erfahrung, daß die Studenten an den technischen Hochschulen und an den Universitäten den Zugang zu den allgemeinen Sätzen und zu den speziellen Problemen der Mechanik schwerer finden als zu denjenigen der Mathematik. Der Grund hierfür liegt wohl eher als der bloße Umstand, daß der Lehrplan unserer höheren Schulen in der Mathematik eine bessere Vorarbeit

sichert. Der Anfänger sieht sich in der Mechanik zum ersten Mal Problemen und Methoden gegenübergestellt, die mehr theoretisch-physikalischer als experimentell-physikalischer Natur sind. Daher stellt die Möglichkeit, auf ein Lehrbuch wie das vorliegende hinweisen zu können, eine wirksame Hilfe für denjenigen dar, der an einer technischen Hochschule die Grundvorlesungen über technische Mechanik oder an einer Universität über elementare Mechanik liest.

Inhaltsübersicht: Elemente der Vektorrechnung; Statik des starren Körpers; elementare Elastizitätstheorie und

Festigkeitslehre; Statik der Systeme starrer Körper; elementare Dynamik (Kinematik und Kinetik); Schwingungen; Stoß; elementare Hydromechanik; Grundlagen der Ähnlichkeitsmechanik; Aufgaben und Beispiele. Die Darstellung ist außerordentlich lebendig. Schon die Art der Einführung und der Anwendung der Vektorrechnung verrät die Anknüpfung an den unvergleichlichen ROTHE. In der Sorgfalt aber und Gründlichkeit, mit der die Fundamente der Mechanik gelegt werden, spürt man den starken Einfluß HAMELS. Das Buch ist ein schlagender Beweis dafür, daß die Zahl der Probleme, die sich mit ganz elementaren Sätzen der Mechanik lösen lassen, wesentlich größer ist, als es etwa die Hörer einer Vorlesung über analytische Mechanik annehmen. CARATHÉODORY pflegte darauf immer besonders gerne hinzuweisen. Der Ref. hält es aus diesem Grunde für völlig angebracht, wenn der Verf. z. B. das d'ALEMBERTSche Prinzip in diesem Buch *nicht* erläutert und verwendet. Möge das vorliegende Buch recht viele und gründliche Leser finden und den Boden für einen weiteren Band der Vorlesungen des Vf. vorbereiten.

G. U. SCHUBERT.

Kohlrausch, F.: Praktische Physik, herausgegeben von H. EBERT und E. JUSTI unter Redaktion von H. FRÄNZ, W. FRITZ, H. KORTE, E. RIECKMANN, A. SCHEIBE, und U. STILLE; Band I, bearbeitet von H. EBERT, L. EINSPOHN, E. ENGELHARD, W. FRITZ, J. GIELESSEN, E. GOENS, P. GRASSMANN, M. GRÜTZMACHER, H. HAUSEN, K. HILD, FR. HOFFMANN, W. HOFMANN, E. KORNATZ, H. KORTE, E. KRAUTZ, W. LEO, H. MOSER, J. OTTO, E. RIECKMANN, R. RITSCHL, K. ROSENHAUER, H. SCHLICHTING, R. SEGELEZT, R. SUHRMANN, U. STILLE, R. WEYRICH, E. WIEGEL, G. ZICKNER. 20. Auflage, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Stuttgart, 1955; VIII, 646 S. mit 394 Textabb. Geb. DM 36,80.

Wenn man das Vorwort der Herausgeber EBERT und JUSTI zu der vorliegenden Neuauflage mit den Vorworten vergleicht, die vor 40 bis 50 Jahren von KOHLRAUSCH selbst geschrieben worden sind, so sieht man, wie sehr sich die Ansprüche gewandelt haben, die der „Kohlrausch“ zu erfüllen hat und wie schwer die Aufgabe geworden ist, das Werk neu herauszugeben, so schwer, daß es der Zusammenarbeit von 36 Physikern bedarf. Eine der charakteristischen Schwierigkeiten ist die folgende: Vieles, was anfangs nur im „Kohlrausch“ zu finden war, ist jetzt auch in Spezialwerken enthalten, z. B. technische Kunstgriffe im „Angerer“, Tabellen im „Landolt-Börnstein“ oder in einem für die meisten Zwecke ausreichenden Umfang im „D'Ans Lax“, mathematische Formeln in vielen kleineren und größeren Tabellenwerken. Hätte man nun z. B. die technischen Kunstgriffe im „Kohlrausch“ fortlassen sollen? Die vorliegende Auflage enthält sogar im Gegensatz zu den früheren einen Abschnitt „Technisches“, obwohl der eine Herausgeber auch für die neueste Auflage des „Angerer“ verantwortlich gezeichnet hat. Ich halte das Vorgehen der Herausgeber für richtig; denn ähnlich wie eine zu große Spezialisierung der Zeitschriften bedenklich erscheint, wäre eine zu starke Beschränkung des „Kohlrausch“ beklagenswert. Nicht nur der Student im fortgeschrittenen Praktikum, der Diplomand und Doktorand sind froh, wenn sie nicht zu viele Bücher haben und darin nachschlagen müssen, sondern auch der erfahrene Physiker wird zunächst einmal zum „Kohlrausch“ greifen, ehe er Spezialliteratur heranzieht. Da trotz der großen Zahl der Mitarbeiter am neuen „Kohlrausch“ nicht alle Spezialisten vertreten sein können und da außerdem auch ein Spezialist nicht alles, was er zu einem Handbuchartikel zusammenträgt, selbst praktisch durchgeführt und theoretisch entwickelt haben kann, werden von anderen Physikern immer noch kleinere Lücken und Mängel festgestellt werden. So fehlt z. B. im Abschnitt „Technisches“ ein Hinweis auf das auch in technischen Reinigungsbetrieben vielverwendete Entfettungs- und Reinigungsmittel Trichloräthylen, oder, um ein anderes Beispiel anzuführen etwas über Kohärenzlänge im Abschnitt „Optik“. Wie mühsam es ist, die vorhandene Literatur erschöpfend auszuwerten, kann man aus dem Umstand ersehen, daß das unter 4.816 2 erwähnte Verfahren zur Verflüssigung von Wasserstoff durch einmalige Expansion zwar von SIMON (und Mitarbeitern) angegeben worden ist, aber weder von ihm noch von anderen Physikern jemals praktisch durchgeführt wurde.

Eine andere charakteristische Schwierigkeit besteht in der Abgrenzung der „praktischen“ Physik gegen die „reine“ Physik und zwar sowohl in der Auswahl des Stoffes als auch in der Darstellung. Hier ist wohl die persönliche Auffassung der Autoren maßgebend. Was z. B. unter 4.45 und 4.46 über den isenthalpischen und den isothermen Drosselleffekt sowie über den Joule-Thomson-Effekt gebracht wird, würde in einem Lehrbuch der Thermodynamik strenger formulieren. Doch sollte man auch in einem Buch über praktische Physik nur einem Spezialisten verständliche Darstellungen vermeiden. So ist etwa der Abschnitt 4.843 3 über den kriechenden Supraleiter im Magnetfeld nicht recht gegliedert. Ist um so bedauerlicher, als doch gerade der von W. MEISSNER entdeckte magnetische Verdrängungseffekt für das Wesen des Supraleiters fundamental ist. Den Supraleiter durch die Permeabilität Null zu kennzeichnen, ist nur *formal* zulässig, wenn man das Magnetfeld *außerhalb* eines *einfach zusammenhängenden* sog. *dicken* Supraleiters näherungsweise berechnet. Nach unseren heutigen Vorstellungen ist die Permeabilität des Supraleiters ungefähr eins. Literaturangaben fehlen im Gegensatz zu den anderen Abschnitten beim Abschnitt 4.843 ganz. Auch wäre es zweckmäßig gewesen, neben zwei theoretischen Büchern über Supraleitung unter 4.834 das Buch von SHOENBERG über Supraleitung zu zitieren, weil es besonders eingehend die experimentellen Methoden und Ergebnisse darlegt. — Die vorgebrachten, willkürlich herausgegriffenen Einwände sind andererseits unerheblich gegenüber dem Lob, das man den Autoren gerne ausspricht. Sicher ist, daß der Benutzer des neuen „Kohlrausch“ das, was im ersten Satz des vorliegenden Bandes als Ziel angegeben wird: die experimentellen Methoden, eine Größe zu messen, zusammenfassen darzustellen, die in praktischen Gebieten der Physik angewandt werden, in weiter vervollkommener Weise findet. Jeder Physiker sollte den neuen „Kohlrausch“ griffbereit neben sich aufstellen. Möge der 2. Band der neuen Auflage diesem ersten Band recht bald folgen.

G. U. SCHUBERT.

Meixner, J. u. F. W. Schäfke: MATHIEUSche Funktionen und Sphäroidfunktionen. (Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen, Band LXXI) Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1954. 414 S. u. 29 Abb. Ganzl. DM 52,60.

Mechanische, akustische und elektrische Schwingungsprobleme mit zeitlich harmonisch veränderlichen Parametern oder räumlich periodischer Struktur führen auf die MATHIEUSche Differentialgleichung, die als Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators mit periodisch veränderlicher Rückstellkraft interpretiert werden kann. Die dadurch definierten Funktionen sind Spezialfälle der Sphäroidfunktionen, die bei der Separation der Schwingungsgleichung in rotationselliptischen Koordinaten auftreten. Während bislang die Eigenschaften und Relationen dieser Funktionen in einer Unzahl von Originalarbeiten verstreut waren, gibt das nun vorliegende Werk von MEIXNER und SCHÄFKE eine vorzügliche zusammenfassende Darstellung. Besonders wertvoll wird das Buch durch die vielen eigenen Gedanken der auf diesem Gebiet führenden Autoren.

Es wird zunächst eine allgemeine Theorie zweiparametrigener Eigenwertprobleme gegeben, auf welcher die in den folgenden Kapiteln entwickelten Sätze der MATHIEUSchen Funktionen und Sphäroidfunktionen wesentlich basieren. Reihenentwicklungen, asymptotische Formeln, Additionstheoreme und Sätze über Eigenwerte bilden den Schwerpunkt des auf mathematische Strenge bedachten Buches. Da die Variablen und Parameter nicht auf reelle Werte beschränkt sind, gelten die Beziehungen in voller Allgemeinheit. Das umfangreiche Schlußkapitel ist den Anwendungen gewidmet: Synchrotronstabilität, Schwingungen einer elliptischen Membran, Wärmeleitung in Rotationsellipsoiden, Beugungsprobleme, Elektronen im dreifach periodischen Potential und der Wasserstoffmolekulation stellen eine kleine Auswahl der Anwendungsmöglichkeiten aus allen Gebieten der Physik dar, die dort besprochen werden.

Das Buch möge einem weiten Kreis die MATHIEUSchen und Sphäroidfunktionen näher bringen, so daß das Rechnen mit ihnen ebenso selbstverständlich wird, wie dies etwa mit Kugel- oder Zylinderfunktionen der Fall ist.

E. FICK.